

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Contra el miedo a prevaricar.

**Micro y nanoestructuras de In_2O_3 e IZO: síntesis y propiedades
ópticas, mecánicas y de superficie**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Javier Bartolomé Vílchez

Directores

**Ana Isabel Cremades Rodríguez
Javier Piqueras de Noriega**

Madrid, 2015

Micro y nanoestructuras de In_2O_3 e IZO: síntesis y propiedades ópticas, mecánicas y de superficie



Javier Bartolomé Vílchez

Departamento de Física de Materiales

Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de los Doctores:

Ana Isabel Cremades Rodríguez

y

Javier Piqueras de Noriega

Memoria presentada para optar al grado de

Doctor

Madrid 2014

*A mis padres,
a mi hermana,
y a Carmen*

Agradecimientos

Tras cuatro (casi cinco) años de tesis, la cantidad de gente que se ha visto involucrada, de una forma u otra, en su desarrollo y consecución es tremenda, y se hace casi imposible agradecer en su justa medida el apoyo y la ayuda prestada por todas estas personas. Por eso, aunque trate con todas mis fuerzas de reunir aquí a todo el mundo, sin duda habrá quien se me escape y quede fuera por puro despiste... quienes me conocen saben que no destaco por mi memoria prodigiosa y seguro sabrán perdonarme el desliz.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis dos directores, Javier Piqueras y Ana Cremades, por haber creído en mí desde el primer día. Por haber sabido guiar mis pasos a lo largo de estos cuatro años de aprendizaje; por su paciencia y esfuerzo que ha permitido sacar adelante un trabajo de calidad; y por haber compartido su experiencia conmigo, aconsejándome y evitando más de una vez que metiera la pata. La realización de un doctorado es mucho más que escribir una tesis: supone la transformación de estudiante a investigador profesional, con todo lo que ello conlleva, y sin su ayuda y dedicación esto no habría sido posible.

También quiero agradecer al resto de los miembros (senior) del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos, Ana Urbieto, Bianchi, Carlos, David, Emilio, Paloma, Pedro y Yanicet, por su ayuda incondicional en uno u otro momento, y por hacerme sentir como uno más del grupo. De una forma especial querría agradecer a David, por toda la ayuda que me ha prestado a lo largo de la tesis, amigo y mentor a partes iguales, ha sido para mí lo que los japoneses llaman un *senpai*. Gracias también a Pedro, porque sin él este grupo estaría cojo, siempre dispuesto a echar una mano, tanto en el laboratorio como para resolver cualquier duda, grande o pequeña. Y a Carlos, por las estimulantes conversaciones que hemos mantenido a lo largo

de estos cuatro años, y por la honestidad de sus críticas, que tanto me han ayudado a mejorar como investigador.

Me gustaría agradecer a Jaime Moreno, Andrea Peche y Julio Ramírez-Castellanos por la preparación y cuidadosa caracterización de las muestras cerámicas de IZO, que amablemente me prestaron para que pudiera usarlas como referencia en las medidas de catodoluminiscencia.

I also would like to thank to Oliver Ambacher, Head of the Fraunhofer Institute of Freiburg, for giving me the opportunity to work at the Institute for three months, and to Volker Cimalla, Head Deputy of the group of Micro- and Nano-Sensors, for his supervision and advices during my stay. I would like to specially thank to Vadim Levedev for his help with the mechanical resonance measurements, and for all I have learnt from him. And of course, thank you to all the staff from the Institute: Christoph, Fang, Georgia, Johannes, Markus, Nicola, Nayeli, Stefan and the rest of you, for your warm welcoming, that made my stay a lot more pleasant.

A Carlos Romero, técnico del Laboratorio de Física de Materiales, le agradezco su inestimable ayuda en el laboratorio, como maestro de las ñapas, y su sonrisa permanente, que consigue sacarte, al menos durante un rato, de los momentos de frustración tan abundantes durante el doctorado. Igualmente querría agradecer al resto de técnicos del departamento Esther, Joaquín y Fernando, por su ayuda y asistencia en la docencia de prácticas de laboratorio. También quiero agradecer a Oscar, técnico del laboratorio de física general, no sólo por la ayuda prestada, sino también por su entusiasmo contagioso, que siempre conseguía recordarme el porqué decidí hacerme físico en primer lugar.

A Adrián, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, por prestarme su ayuda en aquellas sesiones de TEM que tuve que realizar “de urgencia”, y por echarme una mano en mi primer congreso. También quiero agradecer a Mirko, del departamento de Física Aplicada III, por ayudarme el verano antes de irme de estancia a depositar la resina para la litografía.

También quiero agradecer a todos los becarios del departamento de Física de Materiales, Ali, Bea(triz), Belén Cortés, Belén Sotillo, Cristian, Iñaki,

Fer, Javi del Valle, Jesus, Laura, Luis, María, Miguel y Teresa, por ser una piña, por su apoyo y por conseguir ser, más que compañeros de trabajo, auténticos amigos. Me gustaría agradecer de una forma especial a María, por estar siempre ahí, codo con codo, tanto durante la tesis como mucho antes. Amiga desde los últimos 11 años (¡madre mía!), si no fuera por ti probablemente ahora estaría buscando mi cabeza por algún rincón del despacho. También a Ali y a Belén Cortés, por las sesiones de autoayuda de las 6 de la tarde, imprescindibles para salir adelante. A Belén Sotillo querría agradecerle entre otras muchas cosas, el gesto que tuvo cediéndome la oportunidad de presentar la charla en el congreso del EUROMAT2013. A Manu, le agradezco su ayuda con la calibración del AFM para las curvas FZ. Tampoco puedo olvidarme de los que ya no están: Alicia Gómez, Ángela, Belén Alemán, Clara, Irene, Javi Munarriz, Mario, Martin, Pedro Barqueno, Victor o Virginia, que además de buenos amigos han sido una inspiración y un ejemplo a seguir de trabajo duro y concienzudo.

No puedo terminar esta sección sin agradecer también al resto de la gente, que aun habiendo vivido este proceso más desde fuera, me han dado la fuerza y el apoyo moral para continuar día tras día en la brecha, y sobre todo, por no desesperar (casi nunca) con mis despistes. A Carlos Navarro, amigo desde el colegio, a quien debo horas y horas de *vicio friki extremo*, charlas y risas inacabables, y a quien quiero, de paso, dar la enhorabuena, junto a su mujer (y buena amiga mía) Isabel, por su hijo Daniel. A Guille y Alvarito, de la facultad, con quienes he compartido viajes (reales e imaginarios), discusiones sobre los temas más variopintos y muchos de los buenos momentos de estos últimos 11 años. A Rafa, Dani y Edo, por las largas (larguísimas) partidas de Warhammer y demás juegos de mesa. A Toni, Edu, Toño y Gabo, compañeros de armas. Y, en definitiva, al resto de vosotros, tanto de la facultad, como de Pozuelo y más allá, cuyos nombres, no puedo incluir por falta de espacio.

Y, por supuesto, gracias a mi familia, por haber estado siempre ahí, demostrándome todo su cariño y amor, confiando en que acabaría por salir airoso de cualquier situación. Gracias a mis abuelos Conono y Juli, Kika y Jaime, y a mi abuela Chelita. Gracias a mi tíos, Eduardo e Isabel, Jimmy y

Belén, y Mariángeles y Benito; y a todos mis primos. Y sobre todo, gracias a mis padres, Romareí y Javier, y a mi hermana Ana, a quien deseo lo mejor en este nuevo viaje que ha emprendido.

Y especialmente quiero agradeceréte a ti, Carmen, por haber decidido compartir esta aventura conmigo, por aguantar mis ausencias y humores taciturnos, por saber ponerme una sonrisa cuando más lo necesito, y en definitiva, por ser quien eres.

Finalmente agradezco el apoyo económico proporcionado por el MINECO (proyectos MAT2009-07882, CSD2009-00013 y MAT2012-31959), y por la Universidad Complutense de Madrid (beca FPI-Complutense 2009).

Resumen

Introducción y objetivos

El óxido de indio pertenece al grupo de los óxidos conductores transparentes o TCO (Transparent Conducting Oxides), caracterizados por poseer una elevada conductividad eléctrica y una buena transparencia dentro del espectro visible. Su uso como electrodo transparente, especialmente cuando se emplea dopado con Sn (ITO), está ampliamente extendido, encontrándose en dispositivos tan variados como células solares, fotodetectores, pantallas planas o dispositivos emisores de luz orgánicos. Además, en los últimos años ha surgido un creciente interés por el In_2O_3 sin dopar para su uso como semiconductor, debido principalmente su mayor transparencia en la región infrarroja del espectro, una movilidad de portadores más elevada, y una menor concentración de portadores libres, en comparación con el ITO. Además, el empleo de micro y nanoestructuras de In_2O_3 ha demostrado tener un gran potencial en múltiples aplicaciones.

A pesar de las excelentes propiedades del óxido de indio y su contrapartida dopada con estaño, la escasez del In y la inestabilidad de su precio en el mercado hacen conveniente la búsqueda de materiales alternativos con un menor contenido de este elemento. Uno de los materiales más prometedores para reemplazar el $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ como electrodo transparente es el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, también conocido como IZO. El sistema IZO se caracteriza por la formación de fases ternarias pertenecientes a la serie de compuestos homólogos con fórmula química $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ (siendo k un número entero) cuando la concentración de Zn supera el 2% atómico. Las propiedades de estos compuestos se acercan, y en algunos casos superan, a las del ITO, manteniendo una concentración de In mucho menor, además, de presentar otra

serie de propiedades distintivas como son un elevado coeficiente Seebeck, o una baja conductividad térmica, relevantes en el campo de las aplicaciones termoeléctricas.

Uno de los objetivos de esta tesis consiste en la síntesis, mediante un proceso de evaporación térmica desarrollado por el grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos, de estructuras de baja dimensión de óxido de indio, óxido de indio dopado con Zn ($\text{Zn:In}_2\text{O}_3$) y compuestos ternarios de IZO. Este método, basado en un mecanismo de crecimiento vapor-sólido, tiene la ventaja de que no requiere la presencia de sustratos o catalizadores distintos del propio material precursor, por lo que se obtienen estructuras de gran pureza y calidad cristalina. Una parte de este trabajo está dedicada al estudio de la influencia de los distintos parámetros de los tratamientos térmicos en la morfología de las estructuras obtenidas. En el caso de las muestras de IZO también se investiga la forma en la que se incorpora el Zn en las estructuras, y el papel que desempeña en su proceso de crecimiento. El otro objetivo fundamental perseguido en este trabajo es la caracterización de las propiedades físicas de relevancia de las estructuras obtenidas para su posible integración en distintas aplicaciones tecnológicas. El estudio se ha centrado principalmente en las propiedades ópticas (luminiscencia, guiado de luz y confinamiento de modos ópticos) por su interés en el campo de la optoelectrónica; mecánicas (módulo de Young y desempeño como resonadores mecánicos), por su interés desde el punto de vista de los sensores y actuadores micromecánicos; y electrónicas (densidad de portadores libres y su dependencia con la concentración de Zn), por la relevancia de los compuestos de IZO en aplicaciones como electrodos transparentes alternativos al ITO.

Resultados y conclusiones

Micro y nanoestructuras de In_2O_3

Las estructuras de In_2O_3 se han sintetizado a partir de polvos de In_2S_3 sometidos a un tratamiento térmico a 950 ó 1000 °C durante 10 h, en presencia

de un flujo de Ar. La variación de los distintos parámetros de los tratamientos realizados (temperatura, flujo de Ar y sustrato empleado) permite el control de la morfología de las estructuras obtenidas. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido indican que las muestras están cubiertas por una elevada densidad de cristales micrométricos piramidales, cúbicos y cuboctaédricos, así como por una menor cantidad de estructuras alargadas en forma de microbarras con sección hexagonal y rectangular, nanohilos y estructuras jerárquicas ramificadas. La mayor densidad de microbarras se obtiene en los tratamientos realizados a 950 °C con un flujo de Ar de 1.4 l/min. El empleo de tratamientos a mayor temperatura da lugar a la formación de estructuras jerárquicas, mientras que un incremento en el flujo de Ar favorece el crecimiento de nanobarras con una reducida relación de aspecto.

La orientación cristalina de las microbarras se ha estudiado mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Esta técnica se aplica normalmente en metalurgia y mineralogía a muestras de grandes dimensiones, por lo que su uso para caracterizar micro y nanoestructuras resulta muy novedoso. Las medidas de EBSD demuestran que las microbarras de sección hexagonal crecen a lo largo de las direcciones $\langle 111 \rangle$, con caras laterales orientadas según los planos $\{121\}$, mientras que las de sección rectangular lo hacen a lo largo de la $\langle 100 \rangle$, con caras laterales $\{110\}$. Estas direcciones de crecimiento preferencial son idénticas a las de los cristales cúbicos y piramidales, respectivamente, siendo la morfología cuboctaédrica un caso intermedio. La correlación entre estas morfologías y la región de las muestras en la que aparecen permite concluir que el predominio de una dirección de crecimiento preferente sobre la otra viene dado por las condiciones de sobresaturación del sistema, favoreciendo una baja sobresaturación el crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, mientras que una elevada sobresaturación promociona el crecimiento a lo largo de las $\langle 111 \rangle$. La aparición de orificios facetados y terrazas escalonadas sobre la superficie tanto de los microcristales como de las microbarras se ha relacionado con un proceso de crecimiento asistido por dislocaciones helicoidales (mecanismo de Frank),

aunque no se han descartado otros posibles procesos de formación, como el crecimiento autocatalítico.

El empleo de sustratos con base de Si puede tener interés en diversas aplicaciones, por lo que se ha extendido el método de crecimiento a su uso. Este desarrollo se ha limitado a una prueba de concepto con sustratos de Si(100) monocristalino y láminas de mica, y aunque se han logrado buenos resultados en cuanto a la densidad de estructuras obtenidas o a su crecimiento orientado, éstas presentan contaminación no intencionada de Si.

La técnica de catodoluminiscencia (CL) se ha empleado para estudiar la estructura de defectos de los productos obtenidos, ya que proporciona información tanto sobre su naturaleza, como sobre su concentración. Los espectros de CL de todas las estructuras son idénticos entre sí y muestran una única y ancha banda centrada en 1.9 eV, que es característica del In_2O_3 . Sólo en el caso de las nanobarras, obtenidas en los tratamientos realizados a mayor temperatura, se observa un ensanchamiento de dicha banda en la cola de altas energías, así como la aparición de un pico adicional centrado en 3.2 eV. El ensanchamiento de la banda de 1.9 eV se ha relacionado con un incremento en la concentración de vacantes de oxígeno, mientras que el pico de 3.2 eV parece relacionado con la recombinación de pares donador-aceptor. Por otro lado, las imágenes pancromáticas de CL muestran la aparición de contrastes rectangulares claros y oscuros en las caras $\{100\}$ de los microcristales y las microbarras. Esto se ha relacionado con la posible presencia de dislocaciones en su interior, corroborando la hipótesis del crecimiento asistido por dislocaciones.

El creciente interés por el desarrollo de guías de onda micrométricas para su integración en circuitos optoelectrónicos ha motivado la caracterización de dicho comportamiento en las microbarras de In_2O_3 . Las medidas realizadas mediante microscopía óptica convencional muestran que estas estructuras son capaces de guiar la luz procedente de dos láseres con longitud de onda de 650 nm (rojo) y 532 nm (verde), sin grandes pérdidas en su recorrido. La excepción la constituyen las regiones con codos, donde se registran mayores pérdidas, pese a lo cual la luz es capaz de propagarse de un extremo de

la estructura al otro. Estos buenos resultados han impulsado el estudio del posible confinamiento de modos ópticos resonantes en el interior de las microbarras. Trabajos anteriores demostraron que determinadas estructuras de In_2O_3 eran capaces de sustentar modos ópticos de Fabry-Pérot, así como de “whispering gallery”. Sin embargo, el reducido factor de calidad obtenido en dichos estudios impedía su uso en aplicaciones reales. En el caso de las microbarras aquí estudiadas se ha observado, mediante fotoluminiscencia con resolución espacial (μ -PL), la aparición de modos ópticos resonantes en su interior. Estos modos, que se han identificado como resonancias de tipo “whispering gallery” confinadas en la sección transversal de las estructuras, modulan los espectros de fotoluminiscencia dando lugar a un patrón de picos que se superpone a la banda naranja característica del In_2O_3 . El análisis de estos espectros ha permitido tanto asignar el número de modo a cada pico resonante, como el cálculo preciso del índice de refracción de las estructuras. También se ha comprobado que la disminución del grosor de las barras a lo largo de su eje longitudinal modifica la condición de resonancia en función del punto explorado, lo que permite modular de forma predecible el espectro de resonancia seleccionando apropiadamente el punto de medida. A partir de la anchura a media altura de los picos de resonancia se ha calculado el factor de calidad medio de las estructuras, con un valor de $Q = 350$, indicando que las microbarras aquí obtenidas son apropiadas para su uso como cavidades ópticas resonantes. También se ha determinado su factor de fineza, con un valor de $F = 3.8$, lo que indica la existencia de grandes pérdidas de energía a través de la superficie de las microbarras, por lo que es de esperar que sea posible mejorar aún más su factor de calidad reduciendo los procesos de dispersión superficial.

En esta tesis también se ha desarrollado una técnica de caracterización *in situ* de las propiedades mecánicas de micro y nanoestructuras alargadas. Dicha técnica consiste en la excitación de resonancias mecánicas transversales en las estructuras mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno de frecuencia variable en el interior de un microscopio electrónico de barrido (SEM). El estudio *in situ* en un SEM permite visualizar de forma directa los modos de resonancia inducidos en las estructuras, así como determinar

su frecuencia y amplitud de resonancia. Se ha comprobado que es posible excitar este tipo de resonancias en microbarras ancladas por uno de sus extremos, y se ha estudiado el efectos de dos configuraciones experimentales distintas sobre los resultados obtenidos. Todas las microbarras investigadas presentan frecuencias de resonancia del orden de los kHz para el primer modo normal, y factores de calidad cuyo valor depende fuertemente del tipo de anclaje empleado. En el caso de las microbarras fijadas con pintura de plata el factor de calidad alcanza valores del orden de 10^3 , mientras que cuando se emplea el anclaje formado naturalmente durante el crecimiento de las microbarras su valor asciende hasta los 10^5 , demostrando las buenas propiedades del In_2O_3 para su uso en resonadores micromecánicos.

Por último, se ha determinado el módulo de Young de las microbarras, partiendo de su frecuencia de resonancia y de sus parámetros geométricos, medidos con el SEM. Los valores obtenidos oscilan entre 131 y 152 GPa, con un valor promedio de 145 GPa, independientemente de la geometría o dirección de crecimiento de las barras. Estos resultados se han comparado con los obtenidos mediante test de doblado en un AFM para la misma microbarra, obteniéndose una diferencia de tan sólo un 4 %, lo que confirma la validez de la técnica *in situ*. Además, el estudio de la dependencia entre la amplitud de oscilación en resonancia con el campo aplicado ha permitido determinar la función de trabajo de las estructuras, cuyo valor promedio es de 5.12 eV.

Micro y nanoestructuras de IZO

El método de síntesis por evaporación térmica se ha aplicado con éxito también al crecimiento de micro y nanoestructuras de IZO. Para ello se han empleado dos precursores distintos, consistentes en una mezcla de ZnO al 5 % en peso con un 95 % de InN (muestras N) o de In_2S_3 (muestras S). El empleo de InN en la mezcla precursora da lugar al crecimiento preferencial 1D de microflechas, mientras que el uso de In_2S_3 favorece el crecimiento 2D, dando lugar a la formación de placas hexagonales. La incorporación del Zn en ambos casos es inhomogénea, como resultado de las distintas

tasas de evaporación del ZnO respecto al In_2S_3 o el InN , e influencia fuertemente la morfología de las distintas estructuras obtenidas. Las medidas de espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) indican que se han formado compuestos ternarios de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ en aquellas regiones en las que la concentración de Zn supera el límite de solubilidad del 2 % atómico.

Aunque en la literatura pueden encontrarse varios artículos dedicados a la caracterización de la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de la serie de compuestos homólogos de IZO, los trabajos sobre su luminiscencia son prácticamente inexistentes, por lo que en esta tesis se ha realizado un estudio sistemático de la luminiscencia de los compuestos ternarios de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ con $k = 3 - 7, 9, 11$ y 13 , usando para ello muestras cerámicas de referencia. Los espectros de CL muestran una banda centrada en 1.7 eV, cuya intensidad aumenta de forma monótona con k , y un hombro centrado en 2.36 eV, característico de los compuestos de IZO con $k \leq 7$. Esta última contribución se observa también en las muestras N y S, confirmando los resultados de XPS. La banda de 1.7 eV aparece desplazada hasta los 1.9- 2.1 eV, aunque su intensidad presenta el mismo comportamiento con la concentración de Zn (k) que el observado en las muestras de referencia. La aparición de un pico adicional en los espectros de las muestras N y S, centrado en 3.2 - 3.3 eV, se ha atribuido a la emisión de borde de banda de los compuestos de IZO, y su desplazamiento hacia menores energías con el incremento de la concentración de Zn se ha relacionado con una disminución en el intervalo de energías prohibidas.

El comportamiento electrónico de las estructuras de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ se ha estudiado por medio de espectroscopia de electrones fotoemitidos. A partir de la energía de plasmón que se deduce de la separación entre los picos principal y satélite de los niveles $\text{In}(3d)$ y $\text{Zn}(3d)$, se ha estimado una densidad de portadores libres del orden de 10^{20} cm^{-3} , lo que evidencia que las estructuras están degeneradas. La separación medida entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia indica que las estructuras presentan un comportamiento tipo n, que aumenta con la concentración de Zn. Sin embargo, dicha separación es insuficiente para justificar la elevada densidad de portadores calculada, por lo que se ha propuesto la existencia de una zona

de vaciamiento en la superficie de las estructuras, debida a la presencia de estados superficiales aceptores, similar a lo que sucede en muestras de ITO degeneradas. Por último, la ausencia de una correlación entre la concentración de vacantes de oxígeno, estimada mediante XPS, y de la concentración de Zn o de la densidad de portadores libre apoya la hipótesis establecida por otros autores de que los responsables del comportamiento intrínseco tipo n de los ternarios de IZO se debe a la formación de otro tipo de defectos, como los defectos de antiestructura In_{Zn}^+ .

Abstract

Introduction and objectives

Indium oxide is a transparent conducting oxide (TCO), characterized by its high electrical conductivity and transparency in the visible spectral range. It has been widely used as transparent electrode, specially when doped with tin (ITO), in a large variety of devices such as solar cells, photodetectors, flat displays or organic light emitting devices. Besides, in the last years an increasing interest for the semiconducting properties of undoped In_2O_3 has arisen, due to its better transparency in the infrared region of the spectrum compared with ITO, higher free carrier mobility and lower carrier density. Furthermore, the employment of In_2O_3 micro and nanostructures has demonstrated a high potential in multiple applications.

Despite the excellent properties of In_2O_3 and ITO, the shortage of In and the instability of its market prize has prompted the search for alternative materials with a lower content of this element. One of the most promising materials for the substitution of ITO as transparent electrode is the In_2O_3 -ZnO system, also known as IZO. This system is characterized by the formation of ternary $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ homologous compounds, with k integer, when the Zn content is above the solubility limit of 2 % atomic. The properties of these compounds are close to those of ITO, but with the advantage of a lower In content. Besides, they also present some other distinctive characteristics such as a high Seebeck coefficient or a low thermal conductivity, which are desirable from the thermoelectric applications point of view.

One of the aims of this thesis is the synthesis, by a thermal evaporation process developed by the group of Physics of Electronic Nanomaterials, of

In_2O_3 , Zn doped In_2O_3 and $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ low dimensional structures. This growth method, based on a vapor-solid process, has the advantage that it does not require the presence of neither a substrate nor a catalyst different from the precursor material, so high purity structures with a high crystallinity are obtained. Part of this work is devoted to the study of the influence of the thermal treatment parameters on the morphology of the obtained structures. In the case of the IZO samples, Zn incorporation has also been investigated, as well as its role in the growth process. The other main objective is the characterization of the physical properties of the structures, relevant for their use in different technological applications. The study has been focused mainly on optical properties (luminescence, waveguiding behaviour and light confinement) for their interest in the field of optoelectronics; mechanical properties (Young's modulus and performance as mechanical resonators), for their interest from the point of view of micro-mechanical sensors and actuators; and electronic properties (free carrier density and its dependency with the Zn content), for the relevance of IZO ternary compounds as an alternative transparent electrode.

Results and conclusions

In_2O_3 Micro and nanostructures

In_2O_3 structures have been synthesized from In_2S_3 powders treated at 950 or 1000 °C for 10 h, in presence of an Ar flux. Control of the morphology of the structures has been achieved by varying different thermal treatment parameters. Scanning electron micrographs (SEM) show that the samples are covered with a high density of pyramidal, cubic or cuboctahedric microcrystals, as well as a lower amount of elongated structures such as hexagonal and rectangular cross section microrods, nanowires or branched hierarchical structures. The highest density of microrods is obtained with treatments performed at 950 °C, with an Ar flux of 1.4 l/min. Thermal treatments performed at higher temperature promotes the growth of hierarchical structures, while an increase in the Ar flux favours the appearance of nanorods with a reduced aspect ratio.

The crystal orientation of the microrods has been studied by means of electron backscatter diffraction (EBSD). This technique is usually applied in metallurgy and mineralogy to large samples, so its use for the characterization of micro and nanostructures is very novel. EBSD results show that hexagonal cross section rods grow along the $\langle 111 \rangle$ direction, with their lateral facets enclosed by the $\{121\}$ family planes, while rectangular cross section rods are oriented with their axis parallel to the $\langle 100 \rangle$ direction, with $\{110\}$ lateral facets. A similar trend in the preferential growth direction has been found in the cubic and pyramidal microcrystals, respectively, being the cuboctahedric morphology an intermediate case. Correlation between the different observed morphologies and the region of the sample where they appeared allow us to conclude that the supersaturation condition is the main parameter that governs the prevalence of one growth direction over the other. In presence of a low supersaturation ratio the growth along the $\langle 100 \rangle$ directions is favoured, while high supersaturation conditions promote the growth along the $\langle 111 \rangle$ direction. The presence of pinholes and stepped terraces on the surfaces of both microcrystals and microrods has been related to a dislocation-driven growth process (Frank mechanism), although other possible mechanisms, such as the autocatalytic growth, could be involved.

The employment of Si based substrates can be of interest from the applications point of view, so the thermal growth method has been extended to its use. This development has been limited to a proof of concept with single-crystal Si(100) and mica sheets substrates. Despite the success of the proofs in terms of density of structures obtained or the achievement of oriented growth, all the structures were unintentionally contaminated with Si.

The cathodoluminescence (CL) technique has been employed for the study of the defect structure of the obtained products, as it provides with information about their nature and concentration. The CL spectra of all the structures are identical, and show a wide band centred at 1.9 eV, which is characteristic of In_2O_3 . As an exception to this result, the nanorods obtained at 1000 °C show a widening of the high energy tail of the 1.9 eV band, and an additional peak centred at 3.2 eV. The widening of the 1.9 eV band

has been related to an increase of the concentration of oxygen vacancies, while the 3.2 eV peak has been attributed to a donor-acceptor pair recombination. On the other hand, CL panchromatic images show the appearance of concentric dark and bright rectangular contrasts on the $\{100\}$ facets of the microcrystals and microrods. This fact has been related to the presence of dislocations inside the structures, in agreement with the proposed dislocation-driven growth mechanism.

The increasing interest for the development of micrometric waveguides for their use in optoelectronic circuits has motivated the characterization of the waveguiding behaviour of the In_2O_3 microrods. Conventional optical microscopy shows that these structures are able to guide the light from two different lasers with a wavelength of 650 nm (red) and 532 nm (green). There are no large energy leakages along the structures except at the kinks, where high losses are observed, however, even in this case the light propagates from one end to the other. Based on these good results we have investigated the possibility of light confinement inside the microrods through excitation of resonant optical modes. Previous works demonstrated that In_2O_3 structures are able to sustain Fabry-Pérot and whispering gallery modes. However, the quality factor of those structures is not high enough for their use in real applications. The microrods studied in this thesis also show resonant optical modes, as observed by means of spatially resolved photoluminescence (μ -PL). These resonances, identified as whispering gallery modes confined within the microrods cross section, modulate the PL spectra, which show a peak pattern superimposed to the In_2O_3 characteristic orange band. The analysis of the spectra allows the identification of each resonant peak with its mode number, and the precise measurement of the refractive index of the rods. The tapering of the rods along their longitudinal axis modifies the resonant condition as a function of the probing point, which allows us to tune the resonant spectra in a predictable manner by appropriately selecting the measurement point. A quality factor of 350 has been estimated from the full width at half maximum of the resonant peaks, which means that the obtained In_2O_3 microrods are suitable as optical resonant cavities. The low finesse factor, estimated as $F = 3.8$, suggest the presence of large energy

leakages through the surface of the microrods, meaning that it should be possible to increase the quality factor by reducing the surface scattering mechanism of these structures.

An *in-situ* technique for the characterization of mechanical properties of elongated micro and nanostructures has also been developed during this thesis. The technique is based on the excitation of transversal mechanical resonances in the structures by applying an alternate electric field within a SEM. *In-situ* SEM studies allows the direct visualization of the induced mechanical modes, and the measurement of the resonant frequency and amplitude of the structures. It has been proved that it is possible to excite this kind of mechanical resonances in cantilever-like In_2O_3 microrods clamped at one end, and the effect of two different experimental configurations has been investigated. All the studied rods show resonant frequencies of the order of kHz for the fundamental mode, and quality factors which strongly depend on the clamping condition. Microrods clamped with silver paste show a quality factor of 10^3 , while those naturally clamped during their growth show quality factors over 10^5 , demonstrating the good properties of In_2O_3 for its use in micromechanical resonators.

Finally, Young's modulus of the microrods has been determined by applying the theory of elasticity and using their resonant frequency and their geometrical parameters, as measured by SEM. Obtained values are in the range of 131 - 152 GPa, with a mean value of 145 GPa, regardless the geometry or growth direction of the rods. These results has been compared with those obtained by means of bending test in an AFM, and a difference of 4 % has been obtained, which confirms the validity of the *in-situ* technique. Besides, a mean work function value of 5.12 eV has been estimated from the study of the dependence of the resonance amplitude of the microrods with the applied electric field.

Micro y nanoestructuras del sistema IZO

The thermal evaporation synthesis method has been successfully extended to the growth of IZO micro and nanostructures. To this purpose two different precursors has been employed, which consist on a mix of a 5 % in weight

of ZnO powders and a 95 % of InN (N samples) or In₂S₃ (S samples) powders. The use of InN in the precursor mix leads to the 1D (one-dimensional) preferential growth of microarrows, while the employment of In₂S₃ favours the 2D (two-dimensional) growth, leading to the formation of hexagonal plates. Zn incorporation is inhomogeneous in both cases, as a result of the different evaporation rates between the precursor components, and strongly influences the morphology of the obtained structures. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) evidences the formation of In₂Zn_kO_{k+3} ternary compounds in those regions where the Zn content is above solubility limit of 2 % atomic.

Despite several works devoted to the characterization of crystalline structure and electronic properties of IZO homologous compounds have been published, reports focused on their luminescence are scarce. For this reason a systematic study of the luminescence of reference ceramic In₂Zn_kO_{k+3} compounds with $k = 3 - 7, 9, 11$ y 13 has been conducted during this thesis. CL spectra show a band centred at 1.7 eV, with an emission intensity that increases monotonically with the increase of Zn amount, and a shoulder centred at 2.36 eV, which is characteristic of IZO compounds with $k \leq 7$. This last contribution is also observed in both N and S samples, confirming the XPS results. The 1.7 eV band, on the other hand, is shifted to 1.9 - 2.1 eV, however its intensity shows the same behaviour with Zn content as in the reference samples. The appearance of an additional peak centred at 3.2 - 3.3 eV has been attributed to the band edge emission of the IZO compounds, and its shift to lower energy values with increasing Zn content has been attributed to a reduction of their bandgap.

The electronic behaviour of In₂Zn_kO_{k+3} structures has been studied by means of XPS. A free carrier density of about 10^{20} cm^{-3} has been estimated from the plasmon energy measured from the splitting of the main and satellite peaks of In(3d) y Zn(3d) core levels, which evidences that the obtained structures are degenerate. Energy separation between Fermi level and valence band maximum suggest an n-type behaviour, which increases with increasing Zn content. However, this energy separation is not enough

to account for the measured high free carrier density, so an electron depletion region on the surface of the structures, as a result of the presence of acceptor surface states, has been proposed, following the same behaviour reported for degenerate ITO. Finally, the absence of a correlation between the concentration of oxygen vacancies, estimated by means of XPS, and the free carrier density or the Zn content supports the hypothesis proposed by other authors that intrinsic n type behaviour of the IZO homologous compounds is due to the presence of a different kind of defects, such as In antisites (In_{Zn}^+).

Índice general

Resumen	IX
Abstract	XVII
1 Introducción	1
1.1 Óxido de indio	2
1.2 Óxido de indio y zinc	9
1.3 Obtención de estructuras semiconductoras de baja dimensión por procesos vapor-líquido-sólido (VLS) y vapor-sólido (VS)	12
1.4 Objetivos y organización de la tesis	15
2 Técnicas experimentales	19
2.1 Fabricación de las muestras	19
2.2 Técnicas de caracterización	23
2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	24
2.2.2 Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)	27
2.2.3 Espectroscopia de dispersión de energías (EDS o EDX)	29
2.2.4 Catodoluminiscencia (CL)	32
2.2.5 Fotoluminiscencia (PL)	35
2.2.6 Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)	36
2.2.7 Difracción de rayos X (XRD)	39
2.2.8 Microscopio electrónico de transmisión (TEM y HRTEM)	41
2.2.9 Medidas para la determinación del módulo de Young	42
3 Caracterización morfológica y estructural de micro y nanoestructuras de In_2O_3	47
3.1 Introducción	47

3.2	Influencia de la temperatura y el flujo	48
3.2.1	Muestra InO1: $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 1.4\text{ l/min}$	48
3.2.2	Muestra InO2: $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 1.8\text{-}2.0\text{ l/min}$	64
3.2.3	Muestra InO3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 1.8\text{-}2.0\text{ l/min}$	66
3.2.4	Discusión de los resultados y mecanismo de crecimiento	68
3.3	Influencia del sustrato	80
3.4	Conclusiones	82
4	Propiedades ópticas de micro y nanoestructuras de In_2O_3	85
4.1	Catodoluminiscencia	85
4.1.1	Resultados	86
4.1.2	Discusión de los resultados	91
4.2	Resonancias ópticas y guiado de luz	96
4.2.1	Resonancias ópticas: resultados	97
4.2.2	Guiado de luz: resultados	100
4.2.3	Discusión de los resultados	102
4.3	Conclusiones	116
5	Caracterización <i>in situ</i> SEM de microbarras de In_2O_3	119
5.1	Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3	121
5.1.1	Resultados	121
5.1.2	Discusión de los resultados	132
5.2	Efectos de la configuración de los electrodos, y del anclaje de las microbarras	137
5.2.1	Resultados	137
5.2.2	Discusión	142
5.3	Conclusiones	145
6	Crecimiento y caracterización de micro y nanoestructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ y compuestos ternarios de IZO	147
6.1	Introducción	147
6.2	Muestras N	148
6.2.1	Resultados	148

6.2.2	Discusión de los resultados	159
6.3	Muestras S	171
6.3.1	Resultados	171
6.3.2	Discusión de los resultados: Muestras S	181
6.4	Conclusiones	185
7	Conclusiones	187
7.1	Conclusiones	187
7.2	Conclusions	192
	Bibliografía	197

Capítulo 1

Introducción

Los óxidos semiconductores transparentes (TCO, Transparent Conducting Oxide) son un grupo de materiales que poseen tanto una elevada conductividad eléctrica ($> 1000 \text{ S/cm}$), como una buena transparencia dentro del espectro visible ($> 80 \%$). La combinación de ambas características los convierte en materiales de gran importancia en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, principalmente como electrodos transparentes en células solares [1], fotodetectores [2], pantallas planas y/o táctiles [3] o dispositivos emisores de luz orgánicos (OLED, Organic Light-Emitting Device) [4].

Estos materiales se caracterizan por poseer intervalos de energía prohibida anchos, típicamente del orden de 3-4 eV, que es lo que les confiere su transparencia; y por presentar defectos estructurales intrínsecos en forma de vacantes de oxígeno, que son las responsables de su elevada concentración de portadores y comportamiento conductivo tipo n. Otra característica común a la mayoría de los TCO es la dificultad que presentan muchos de estos compuestos para ser dopados tipo p [5, 6]. De entre todos los TCO probablemente el más conocido y ampliamente utilizado en la industria optoelectrónica es el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ o ITO (Indium Tin Oxide), dentro del cual destaca el óxido de indio dopado con estaño, debido a su excelente transparencia óptica, que puede llegar a superar el 90 % en el visible, y conductividad que alcanza los 10^4 S/cm . Sus propiedades se han caracterizado extensamente tanto en forma de material masivo, como de película delgada. Sin embargo, la fabricación de ITO micro y nanoestructurado

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

y el estudio de sus propiedades físicas se ha centrado principalmente en partículas, con una reducida atención a otras morfologías de interés tecnológico como las barras, hilos, tubos o cintas [7-9]. La aparición de estas nuevas morfologías ha abierto la puerta a su uso en aplicaciones para las cuales las propiedades del In_2O_3 sin dopar pueden resultar más apropiadas que las del ITO, como son su mayor transparencia, especialmente en la región infrarroja del espectro [10], donde la degeneración del ITO resulta en una elevada reflectividad en estas longitudes de onda [11], una movilidad de portadores más elevada [12], indispensable en aplicaciones como semiconductor, o en el campo de los sensores de gases resistivos, en los que la elevada densidad de portadores del ITO puede limitar o incluso inhibir los mecanismos de detección [13].

A pesar de las excelentes propiedades del ITO y de su contrapartida sin dopar, en los últimos años ha ido surgiendo un creciente interés por la obtención de TCO con un menor contenido en In debido a su escasez (con China acaparando más del 50 % de la producción mundial, ha sido catalogado por la UE como uno de los 20 materiales críticos, con un alto riesgo de desabastecimiento [14]) y elevado precio en el mercado [15]. Uno de los materiales más prometedores para reemplazar el ITO como electrodo transparente es el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, también conocido como IZO. Numerosos estudios han demostrado que estos compuestos presentan propiedades de conducción y transparencia equiparables a las del ITO, manteniendo una incorporación mucho menor de In ($> 6\%$ atómico para el IZO frente al 38 % mínimo del ITO). Además, estos materiales presentan otra serie de propiedades distintivas como son un elevado coeficiente Seebeck y una baja conductividad térmica [16], importantes en aplicaciones termoeléctricas.

En las siguientes secciones se detallarán algunas de las características más importantes de estos dos materiales (In_2O_3 e IZO), y se resaltarán el interés del estudio de micro y nanoestructuras semiconductoras, y su relevancia desde el punto de vista de las aplicaciones. Para finalizar se presentarán los objetivos y la estructura de la tesis.

1.1. Óxido de indio

El óxido de indio presenta varios polimorfos o fases cristalinas de las cuales la única estable a temperatura ambiente y presión atmosférica es la fase bcc tipo bixbita (figura 1.1a). Esta fase pertenece al grupo de simetría espacial $\text{Ia}\bar{3}$ y suele representarse como una superestructura de $2\times 2\times 2$ celdas unidad con estructura fluorita deformada

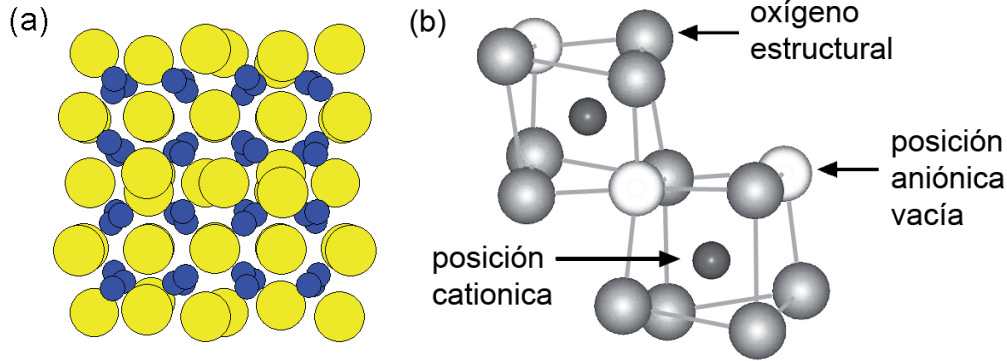


Figura 1.1: (a) Celda unidad del In_2O_3 en fase bixbita, vista desde la dirección $[100]$. Las esferas amarillas representan los átomos de In y las azules los de O. La imagen se ha representado usando el programa CaRIne v3.1. (b) Detalle de las posiciones iónicas dentro de la red del In_2O_3 . Sólo se ha representado $1/8$ de la celda unidad, correspondiente a una de las subceldas de la estructura $2 \times 2 \times 2$. Imagen adaptada de la referencia [17].

en la que sólo 48 de las 64 posiciones aniónicas están ocupadas (figura 1.1b). Las otras 16 permanecen vacías, y juegan un importante papel en la química de defectos del In_2O_3 . Cada ion de oxígeno aparece rodeado por cuatro cationes de In, los cuales a su vez están coordinados con 6 aniones de oxígeno cada uno (figura 1.1b). Además de la fase bixbita, en los últimos años se han publicado varios trabajos centrados en la fase romboédrica del In_2O_3 (simetría espacial $R\bar{3}c$). Esta fase sólo es estable a elevadas presiones, por lo que no ha recibido demasiada atención hasta hace muy poco, cuando varios grupos demostraron que podía obtenerse a presión ambiente mediante el uso de sustratos apropiados [18, 19], o en forma nanoestructurada, reduciendo las dimensiones de partícula por debajo de cierto límite umbral [20]. Algunos autores han identificado la existencia de otros polimorfos, también a altas presiones, sin embargo su estudio hasta la fecha ha sido muy limitado [21]. En esta tesis sólo se ha obtenido la fase bixbita del In_2O_3 , por lo que no se describirán el resto de fases en mayor detalle. En la tabla 1.1 se muestra un resumen de las propiedades físicas más importantes de la fase bixbita del In_2O_3 .

La naturaleza y valor concreto del intervalo de energías prohibidas (E_g) del In_2O_3 ha sido objeto de debate durante mucho tiempo. Los espectros de absorción óptica obtenidos por varios autores tanto en películas delgadas como en monocristales de In_2O_3 [32] e ITO [33] muestran siempre un borde de absorción a ~ 3.75 eV, con una cola que

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Parámetro físico	Valor	Referencia
Estructura cristalina	bcc (Bixbita)	[22]
Parámetro de red (\AA)	10.118	[22]
Densidad (kg/m^3)	7179	[23]
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1912	[23]
Intervalo de energías prohibidas (eV)	2.7-2.9(3.7) ^a	[19, 24]
Índice de refracción (rango visible)	1.85-2.1	[25-29]
Movilidad Hall ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	50-200	[12]
Concentración de electrones (cm^{-3})	10^{17} - 10^{19}	[12]
Módulo de Young (GPa)	105-210	[21, 30, 31]

Tabla 1.1: Algunas propiedades físicas de interés del In_2O_3 .

^aEl valor entre paréntesis corresponde al intervalo óptico de energías prohibidas. Todos los valores están referidos a condiciones estándar.

se extiende hasta los ~ 2.7 eV. Inicialmente éstos resultados fueron interpretados en términos de la existencia de un intervalo indirecto de energías prohibidas, responsable de la cola de absorción, y otro directo, al cual se atribuía el borde de absorción. Sin embargo, en 2008 Walsh y col. [24] determinaron, a partir de espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X y cálculos por primeros principios, que el intervalo fundamental de energías prohibidas del In_2O_3 es de naturaleza directa, con un valor máximo a temperatura ambiente de $E_g = 2.9$ eV. Las transiciones entre los bordes de la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC) están prohibidas por las reglas de selección de conservación de la paridad para el término dipolar-eléctrico, de forma que la probabilidad de transición solo es significativa cuando se produce desde niveles 0.8 eV por debajo del máximo de la BV. Esto desplaza el borde de absorción desde los 2.9 eV, hasta el valor comúnmente publicado de 3.75 eV, con una cola de absorción a energías menores debida a transiciones permitidas para términos multipolares de orden superior o para el término dipolar eléctrico cuando son asistidas por fonones [24]. Las medidas experimentales y los cálculos teóricos llevados a cabo por diversos grupos en los últimos años parecen apoyar el modelo propuesto por Walsh y col., que es actualmente el más aceptado, con un intervalo directo de energías prohibidas de 2.7 - 2.9 eV [19, 34, 35]. Además de la naturaleza prohibida de las transiciones de borde de banda, existen otros efectos que pueden modificar el valor del intervalo de energías prohibidas obtenido a

partir de medidas ópticas. Éstos son el efecto Burstein-Moss y la renormalización del intervalo, ambos debidos a una elevada concentración de portadores libres en la BC. El efecto Burstein-Moss contribuye a incrementar el valor de E_g , y aparece cuando el nivel de Fermi supera el mínimo de la BC, lo que impide las transiciones entre la BV y los estados llenos de la BC por debajo del nivel de Fermi. El efecto de renormalización se produce por la interacción electrón-electrón de los portadores de la BC, lo que resulta en una disminución del valor de E_g , y se da en semiconductores degenerados, con una alta densidad de portadores, como sucede de forma intrínseca en el In_2O_3 .

La alta densidad de portadores libres en el In_2O_3 se ha atribuido habitualmente a su elevada concentración de vacantes de oxígeno, de forma similar a lo que sucede en otros óxidos semiconductores. Sin embargo, existe cierta controversia sobre si este tipo de defectos pueden ser los responsables de la elevada conductividad del In_2O_3 , ya que también se les considera el origen de la emisión de luz en intervalos de energía que corresponden a transiciones entre niveles profundos, incapaces de contribuir de forma efectiva a la concentración de portadores libres a temperatura ambiente. El In_2O_3 es un material que presenta una fuerte deficiencia intrínseca de oxígeno respecto a su fórmula química ideal, y suele aparecer en la forma $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \lesssim 0.01$), incluso tras ser recocido en entornos oxidantes a alta temperatura [36-38]. Esta deficiencia de oxígeno, que es más acusada en la superficie, se manifiesta a través de la formación de defectos estructurales, identificados por de Witt [39] como vacantes de oxígeno a partir de medidas de conductividad en presencia de atmósferas con diferente presión parcial de oxígeno. Estos resultados concuerdan con su reducida energía de formación, calculada de forma teórica mediante distintos procedimientos por Lany y col. [40, 41] y Ágoston y col. [42, 43]. No existe, sin embargo, un acuerdo sobre el tipo de niveles que introducen las vacantes de oxígeno en el intervalo de energías prohibidas. Por un lado, los cálculos teóricos realizados por Ágoston y col. [43], así como las medidas experimentales llevadas a cabo por Bierwagen y Speck [12] indican la formación de niveles donores poco profundos. Sin embargo, Lany y col. [41] obtuvieron, a partir de cálculos teóricos, una energía de ionización para las vacantes de oxígeno a temperatura ambiente de aproximadamente 0.7 eV en el material masivo, lo que apunta a la formación de niveles profundos. Para conciliar este resultado con la elevada conductividad intrínseca del In_2O_3 propusieron la existencia de un mecanismo de fotoconductividad persistente [44], que, aunque es consistente con medidas experimentales realizadas en otros TCO como el ZnO , no se

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

ha demostrado para el In_2O_3 . Tomita y col. [45] obtuvieron también una elevada energía de ionización para las vacantes de oxígeno en el In_2O_3 , de modo que atribuyeron a los intersticiales de In el origen de su comportamiento tipo n. Sin embargo, el valor del intervalo de energías prohibido que usaron en sus cálculos era de 3.75 eV, en lugar del actualmente aceptado de 2.7-2.9 eV. Por tanto, actualmente la teoría más aceptada es la que propone las vacantes de oxígeno como los defectos causantes del comportamiento tipo n intrínseco de este material.

Además del carácter tipo n del In_2O_3 , también se ha comprobado la existencia de una región de acumulación de electrones en su superficie, en contraste con la zona de vaciamiento que aparece en las superficies de ITO, lo que tiene interés en aplicaciones como semiconductor [46].

Otra característica importante del óxido de indio es su alto coeficiente de difusión de los iones O^{2-} a temperaturas elevadas debido a la presencia de vacantes de oxígeno [47], lo que lo hace interesante para aplicaciones en células de combustible de alta temperatura. Además, debido a su buena estabilidad química también se ha empleado como electrodo en este tipo de dispositivos [48]. Su uso como sensor químico resistivo se ha estudiado en numerosos trabajos, bien para la detección de gases nocivos como el NO_x [49], el NH_3 [50] o el O_3 [51], bien como sensor de humedad [52]. La elevada sensibilidad del In_2O_3 a estos gases se basa, con la excepción del sensor de humedad, en un mecanismo redox en su superficie. Al exponer el In_2O_3 a la presencia de gases oxidantes, éstos reaccionan con su superficie, oxidándola, y disminuyendo por tanto la concentración de vacantes de oxígeno capaces de contribuir con portadores libres a la conductividad del material. Por el contrario, en presencia de gases reductores la superficie del In_2O_3 se hace fuertemente deficiente en oxígeno, lo que incrementa su conductividad. El carácter polar de las superficies $\{100\}$ intensifica este fenómeno, ya que se ha comprobado que estas caras sufren fuertes reconstrucciones y presentan una elevada energía superficial y una gran cantidad de vacantes de oxígeno [53, 54]. Para el caso de los sensores de humedad el mecanismo se basa en un incremento de la conductividad del In_2O_3 cerámico debido al transporte iónico de las moléculas de H^+ y H_3O^+ del agua adsorbida en su superficie.

Debido a que los procesos físicos que originan la respuesta eléctrica del In_2O_3 en presencia de determinados gases tienen lugar en su superficie, resulta interesante incrementar al máximo la relación superficie/volumen. Una forma de conseguirlo es mediante

la fabricación de In_2O_3 nanoestructurado en forma de nanohilos, nanopartículas, nanotubos, etc. El uso de In_2O_3 nanoestructurado ha dado lugar al desarrollo de sensores de gases con una mayor sensibilidad, debido al incremento de la superficie activa, y menores tiempos de respuesta [13, 55-58]. El incremento de la relación superficie/volumen de los nanohilos también se ha usado en la fabricación de transistores de efecto campo (FET, Field Effect Transistor), en los cuales actúan como canal de conducción. El reducido volumen de estas estructuras y el comportamiento tipo n intrínseco del In_2O_3 facilita considerablemente el diseño y la fabricación de FETs tanto en configuración horizontal [59], como vertical [60], siendo esta última de especial interés debido al incremento que supone en la densidad de transistores por unidad de área que pueden fabricarse. Otro de los fenómenos asociados a la reducción de las dimensiones del material es la aparición de efectos de confinamiento cuántico, que pueden dar lugar a cambios en las propiedades de transporte electrónico, así como de luminiscencia. En este último caso los fenómenos de confinamiento cuántico pueden empezar a hacerse patentes cuando el tamaño de las estructuras es del mismo orden que su radio de Bohr, que para el In_2O_3 se ha estimado de aproximadamente 2.14 nm [61].

Los dispositivos basados en resonancias mecánicas de micro y nanopalanca (cantilevers), generalmente también se benefician de una reducción en sus dimensiones hacia la escala nanométrica. Estos sistemas habitualmente aprovechan la dependencia de la frecuencia de resonancia y/o el factor de calidad con las condiciones ambientales para su uso en aplicaciones como sensores. La disminución en las dimensiones aumenta la sensibilidad a pequeños cambios en estos sistemas, sin embargo, también reduce su capacidad para almacenar energía mecánica, limitando el valor de su factor de calidad. Por ello, suele ser conveniente el uso de materiales con elevados valores del módulo de Young, lo que incrementa la frecuencia de resonancia de la cual depende de forma directa el factor de calidad, y aumentar su relación de aspecto, lo que incrementa la sensibilidad de los dispositivos. Aunque el valor del módulo de Young del In_2O_3 no destaca sobre el de otros materiales, su elevada estabilidad química, transparencia y propiedades de conducción eléctrica lo hacen interesante para determinadas aplicaciones, como por ejemplo en micro y nanointerruptores transparentes [62].

Además, la obtención de estructuras de In_2O_3 con una elevada relación de aspecto (hilos, barras o cintas) también puede presentar interés para aplicaciones como emisor de electrones por efecto campo [63, 64], o de guía de onda [65, 66], con un gran potencial

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

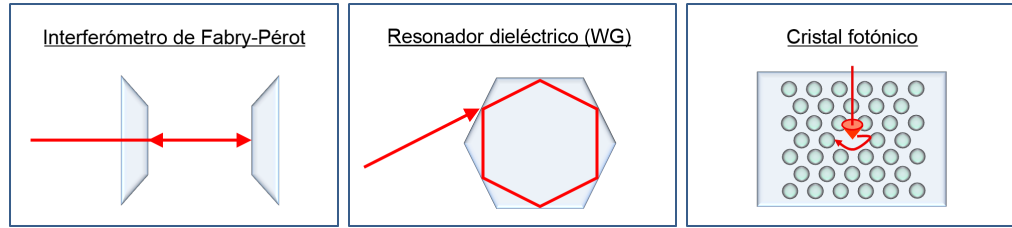


Figura 1.2: Esquema de las tres configuraciones posibles en la fabricación de resonadores ópticos.

en el campo de la optoelectrónica, sin necesidad de reducir las dimensiones a la escala nanométrica.

En otros casos resulta imprescindible mantener las dimensiones de las estructuras por encima de la micra, como en el caso de los resonadores ópticos, en los que la cavidad resonante debe poseer un tamaño superior al de la longitud de onda de la luz resonante. Los resonadores ópticos son dispositivos diseñados para confinar luz en una región concreta del espacio durante largos periodos de tiempo, que van típicamente desde unos pocos picosegundos hasta varios microsegundos. Para conseguir esto se hace circular a los fotones de manera continua por el interior de una cavidad, de forma que describan trayectorias cerradas. Para determinados valores de longitud de onda, que dependen del tamaño, forma e índice de refracción de la cavidad, la luz interfiere constructivamente consigo misma dando lugar a la formación de ondas estacionarias resonantes que incrementan considerablemente su tiempo de vida medio. La buena transparencia y elevado índice de refracción en la región visible del espectro (ver tabla 1.1) hacen del In_2O_3 un candidato prometedor para fabricación de cavidades ópticas resonantes basadas en modos de “Whispering Gallery” (WG) [65, 67-69]. En este tipo de resonadores el confinamiento óptico se consigue por medio de reflexiones totales internas en el interior de un material dieléctrico, y destacan sobre los interferómetros de Fabry-Pérot o los basados en cristales fotónicos (ver figura 1.2) principalmente en la simplicidad de su diseño que hace que sean sencillos y baratos de fabricar. Además, permiten alcanzar factores de calidad extremadamente elevados en volúmenes muy reducidos [70], lo que facilita su integración en otros dispositivos optoelectrónicos, ampliando su rango de aplicabilidad. Por otro lado, el uso de semiconductores con propiedades fotoluminiscentes ha atraído un creciente interés en los últimos años debido a que pueden actuar al mismo tiempo como cavidad resonante y como medio de ganancia (emisión estimulada) [71],

y porque sus propiedades ópticas pueden ajustarse y controlarse mediante dopado o aplicando campos eléctricos externos [72]. La dependencia del espectro de resonancia de las cavidades dieléctricas con las propiedades del medio que las rodea, con el que la luz confinada interacciona a través de ondas evanescentes, también se ha explotado para la fabricación de sensores químicos y biológicos capaces de detectar moléculas individuales [73, 74].

1.2. Óxido de indio y zinc

El sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ posee un diagrama de fases complejo, con la formación de compuestos ternarios homólogos de la serie $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$, con $k = 1-11, 13, 15, 17, 20$ [75, 76]. Estas fases ternarias pueden formarse en condiciones de equilibrio termodinámico a partir de los 1100 °C por la reacción del In_2O_3 y el ZnO cuando la proporción entre ambos supera los límites de solubilidad de un compuesto en el otro (2.2 % de ZnO en In_2O_3 [77], y 0.45 % de In_2O_3 en ZnO [78]). Por debajo de estos límites el compuesto minoritario se incorpora como impureza en la red del mayoritario, lo que induce un incremento en su conductividad [79, 80]. El límite de solubilidad del Zn en el In_2O_3 puede aumentarse codopando con Sn [15, 81], dando lugar a conductividades y transparencias superiores, manteniendo una elevada transparencia.

Aunque el sistema IZO abarca todo el rango de concentraciones de Zn, habitualmente se usa esta denominación para referirse únicamente a la serie homóloga de compuestos ternarios, notación que se seguirá también en esta tesis. En la tabla 1.2 se muestra un resumen con algunas de las propiedades físicas más relevantes de los compuestos homólogos de IZO. Su estructura cristalina consiste en una superred formada por bloques de In/Zn-O con estructura wurtzita separados entre sí por monocapas planas de octaedros de InO_2 [76]. En la figura 1.3 se muestra una imagen esquemática de dicha estructura para distintos valores de k . Las monocapas de octaedros de InO_2 constituyen una frontera de inversión, por lo que los bloques de In/Zn-O a ambos lados de la monocapa presentan polaridades opuestas. Para respetar la neutralidad de carga en el interior de la red es necesario que la polaridad vuelva a invertirse de nuevo en el interior de los bloques, creando una segunda frontera de inversión. Li y col. [76] observaron evidencias de esta segunda frontera de inversión en imágenes de HRTEM de compuestos de IZO con elevado valor de k , en las que apreciaron una modulación en forma de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Parámetro físico	Valor	Referencia
Estructura cristalina	k par: hexagonal ($P6_3/mmc$) k impar: romboédrica ($R\bar{3}m$)	[76, 77]
Parámetro de red ^a (Å)	$a = 3.353 - 3.270$ ($k = 3 - 20$) $c = 33.52 - 116.00$ (k par = 4 - 20) $c = 42.50 - 152.00$ (k impar = 3 - 17)	[76, 77]
Intervalo de energías prohibidas (eV)	2.9 - 3.05	[77, 82]
Movilidad Hall ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	4.5 - 25.1	[75, 77]
Concentración de electrones (cm^{-3})	$10^{18} - 10^{20}$	[75, 77]
Conductividad (S/cm)	800 - 1500	[75]
Coefficiente Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	-70 a -700	[83, 84]

Tabla 1.2: Algunas propiedades físicas de interés de los compuestos homólogos de IZO.

^aLos valores varían de forma continua con k dentro del rango indicado.

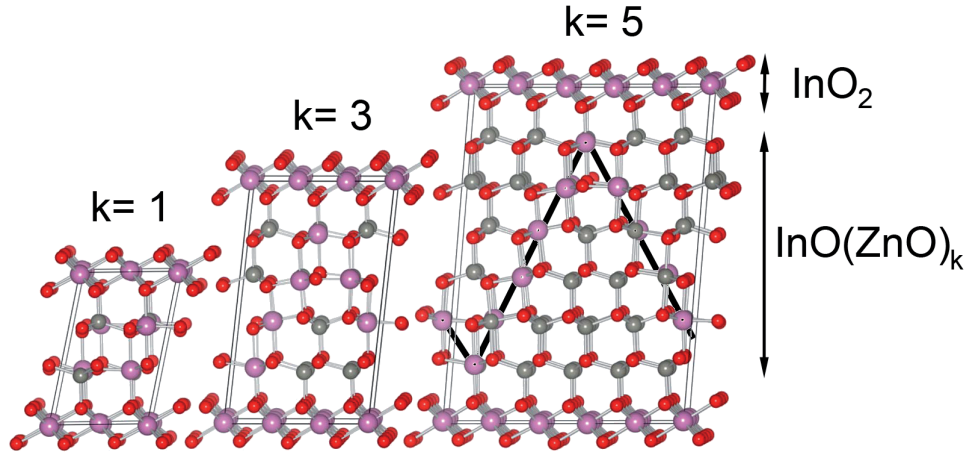


Figura 1.3: Celdas unidad de los compuestos de la serie homóloga $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ con $k = 1, 3$ y 5 vistas a lo largo de la dirección $[010]$. Las esferas rosas de mayor tamaño corresponden con los átomos de In, las grises a átomos de Zn, y las rojas más pequeñas a átomos de oxígeno. Las líneas negras muestran la estructura en zigzag de los átomos de In dentro del bloque de In/Zn-O. Imagen adaptada de la referencia [82].

zigzag dentro de los bloques de In/Zn-O. Según dichos autores la modulación se debe al ordenamiento de los átomos de In dentro de los bloques, que se distribuyen en forma de zigzag para permitir la segunda inversión de polaridad. Esta hipótesis ha sido reforzada por los cálculos teóricos llevados a cabo por Yan y col. [85], que obtuvieron una menor energía de formación en fronteras de inversión en zigzag que en fronteras planas. Otra posible explicación a los contrastes en zigzag observados por Li y col. es la presencia de tensiones en el interior de los bloques, manteniendo una distribución aleatoria de los átomos de In en el interior de los bloques. La simetría espacial de la superred varía ligeramente en función de la paridad de k , perteneciendo al grupo romboédrico $R\bar{3}m$ cuando es impar, y al grupo hexagonal $P6_3/mmc$ cuando es par.

Las propiedades físicas de estos compuestos varían en función del valor de k , lo que resulta de gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones ya que permite ajustar dichas propiedades en función de las necesidades simplemente variando la proporción de Zn introducida. Concretamente se ha observado un incremento de la transparencia de láminas delgadas de IZO al aumentar el valor de k [77], unido a una disminución de su conductividad [75, 77, 86-89]. El cambio en la conductividad se debe a la reducción conjunta tanto de la concentración de portadores como de la movilidad cuando $k \leq 7$. Para $k > 7$ la movilidad sigue disminuyendo, pero la concentración de portadores comienza a aumentar, lo que estabiliza el valor de la conductividad, que deja de depender de k [75]. Según Kumar y col. [88] este cambio de comportamiento en la concentración de portadores se debe a que para valores altos de k los bloques de In/Zn-O se comportan fundamentalmente como ZnO dopado con In. Además, los tratamientos de oxidación/reducción también tienen consecuencias importantes sus propiedades de conducción. En concreto, Moriga y col. [77] observaron un incremento de hasta dos órdenes de magnitud en la conductividad al someter a sus muestras de IZO con distinta k a una atmósfera reductora. Este cambio depende fuertemente del valor de k , siendo más pronunciado para k alto. Todos los compuestos ternarios de IZO se comportan como semiconductores degenerados, con concentraciones de portadores entre 10^{18} y 10^{20} cm^{-3} .

El intervalo de energías prohibidas también depende del valor de k , aumentando desde los 2.8 eV a los 3.0 eV al pasar de $k = 3$ a $k = 11$ [77, 82]. La hibridación de los niveles O(2p) y Zn(3d) en la banda de valencia y de los orbitales s del In, el Zn y el O en la de conducción relaja las reglas de selección que impiden las transiciones entre los

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

bordes de ambas bandas en el In_2O_3 , de modo que el intervalo de energías prohibidas medido por procedimientos ópticos se desplaza hacia menores energías hasta igualar el valor del intervalo fundamental. El aumento de la concentración de Zn desplaza el intervalo de energías prohibidas desde el valor del In_2O_3 puro (2.7 - 2.9 eV) hasta el del ZnO (~ 3.3 eV).

Otra característica importante de estos materiales es su elevado coeficiente Seebeck, que combinado con una alta conductividad eléctrica y reducida conductividad térmica los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones de generación de energía por efecto termoeléctrico [83, 84]. Por otro lado, la eficiencia de la conversión energética incrementa con la temperatura de operación. Sin embargo, muchos de los materiales empleados en este tipo de aplicaciones se degradan a elevadas temperaturas, por lo que la alta estabilidad de los compuestos de IZO es una ventaja añadida.

Hasta el momento, el estudio de los compuestos homólogos de IZO se ha centrado principalmente en su fabricación en forma de láminas delgadas o como material cerámico, existiendo muy pocos trabajos en los que haya sido obtenido en forma micro o nanestructurada [90, 91].

1.3. Obtención de estructuras semiconductoras de baja dimensión por procesos vapor-líquido-sólido (VLS) y vapor-sólido (VS)

La obtención de estructuras de baja dimensión (1D y 2D) implica la intervención de mecanismos de crecimiento anisótropos. Una forma de obtener este tipo de estructuras es el uso de plantillas o métodos “top-down” como el ataque con haces de iones enfocados (FIB, Focused Ion Beam). Sin embargo, este tipo de procesos suele dar lugar a estructuras policristalinas o con una reducida cristalinidad, lo que puede suponer un problema en determinadas aplicaciones o en estudios a nivel fundamental de sus propiedades. En contraste, el empleo de métodos de fabricación “bottom-up” suele dar lugar a estructuras con una elevada calidad cristalina. De éstos, uno de los más ampliamente utilizados es el proceso de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS). Aunque este método sigue un mecanismo complejo, algunos de cuyos aspectos aun se debaten hoy en día, el proceso general puede describirse a grandes rasgos como sigue (figura 1.4): inicialmente se deposita sobre el sustrato una serie de gotas nanométricas de

1.3 Obtención de estructuras semiconductoras de baja dimensión por procesos vapor-líquido-sólido (VLS) y vapor-sólido (VS)

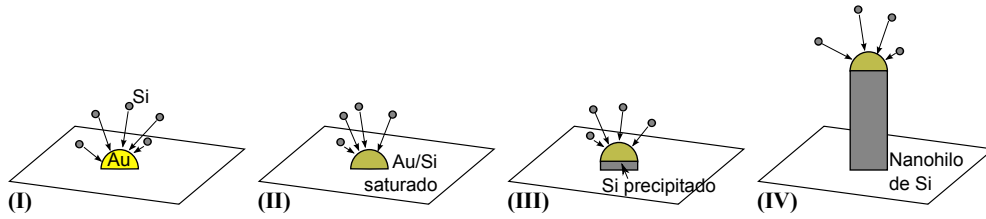


Figura 1.4: Esquema de las distintas fases del crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS).

Au o algún otro metal con bajo punto de fusión para que actúe como catalizador del crecimiento anisótropo. Uno de los métodos para conseguir la formación de gotas nanométricas consiste en formar una película delgada de catalizador sobre el sustrato y calentarla por encima de su punto de fusión. Debido a la acción de la tensión superficial sobre el catalizador líquido, éste se reorganiza formando gotas cuyo diámetro depende del grosor inicial de la película, y del sustrato usado. Estas gotas líquidas constituyen centros preferenciales de adsorción de las especies presentes en la fase gaseosa, que se disuelven en su interior. Cuando se alcanza la condición de saturación la disolución precipita en la intercara líquido-sólido, produciendo el crecimiento continuo del cristal. Debido a la superficie finita de la intercara, el crecimiento se ve forzado a proseguir en la dirección perpendicular, dando lugar a la formación de estructuras alargadas. Este proceso fue descrito por primera vez por Wagner y Ellis [92] para explicar el crecimiento “whiskers” de silicio. Uno de los principales inconvenientes de este método es la posible introducción de impurezas procedentes de la gota catalizadora, así como la presencia de la propia gota, que queda unida a la estructura. En contraposición con el proceso VLS, los procesos vapor-sólido (VS) no requieren de la introducción de elementos catalizadores distintos de los propios precursores. Bajo esta denominación se agrupan toda una serie mecanismos de crecimiento cuya comprensión es aun bastante limitada. Entre los posibles mecanismos propuestos para explicar el proceso VS se cuenta el crecimiento anisótropo [93], el crecimiento inducido por dislocaciones [94] o el crecimiento autocatalítico [95]. En la figura 1.5 se muestra un esquema de cada uno de estos mecanismos.

En el crecimiento anisótropo, el desarrollo de los cristales según una dirección preferencial viene dado por la diferencia de energía superficial entre el frente de crecimiento y sus caras laterales. La menor energía superficial de las caras laterales hace que éstas sean más estables y lisas, reduciendo el ritmo de adsorción de nuevas moléculas en su

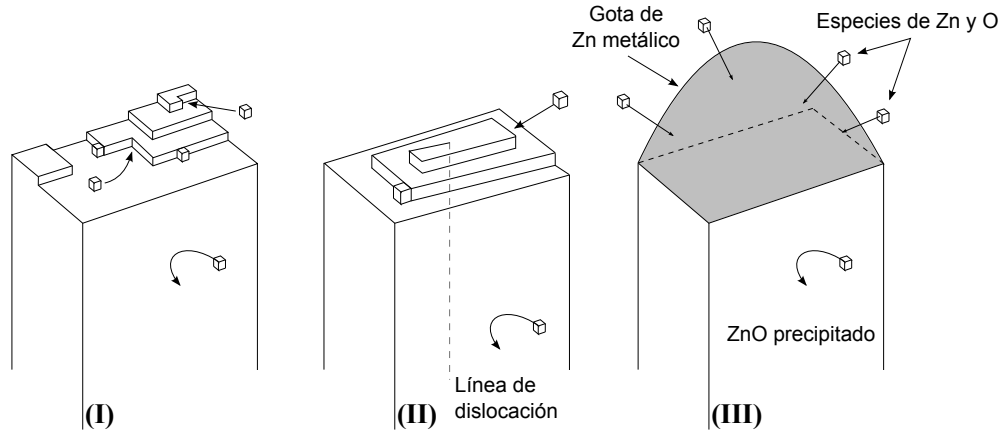


Figura 1.5: Esquema de alguno de los mecanismos de crecimiento vapor-sólido (VS): (I) Crecimiento anisótropo. (II) Crecimiento asistido por dislocaciones. (III) Crecimiento autocatalítico ejemplificado en un hilo de ZnO.

superficie y por tanto limitando la velocidad de crecimiento en la dirección perpendicular a las mismas. Por el contrario, las caras con mayor energía superficial presentarán más puntos de adsorción, permitiendo un rápido avance del frente de crecimiento y por tanto la formación de estructuras de baja dimensión.

El crecimiento de estructuras alargadas inducido por dislocaciones fue propuesto por primera vez por Sears [96] para explicar el rápido crecimiento de “whiskers” de mercurio en condiciones de baja sobresaturación. En este caso el crecimiento se produce a través del mecanismo de Frank [97], por la emergencia de dislocaciones helicoidales en la superficie del cristal. El punto de emergencia de la dislocación helicoidal produce un frente de crecimiento constituido por escalones que se regeneran a medida que el frente va avanzando. Esto hace que el ritmo de crecimiento mediante este mecanismo sea muy rápido, por lo que el cristal se alarga en la dirección de la dislocación, mientras que en la dirección perpendicular a las caras laterales el crecimiento es significativamente más lento o inexistente. Otros defectos, como las fronteras de macla, también pueden constituirse en centros de adsorción preferente, dando lugar al crecimiento anisótropo.

El crecimiento autocatalítico es en realidad un tipo de crecimiento VLS que puede producirse en materiales compuestos. Durante el proceso de crecimiento alguna de las especies de la fase gaseosa puede condensar sobre el sustrato formando una gota. Esta gota actúa como catalizador, incorporando el resto de especies con las que reacciona para formar el compuesto final, que precipitará en la intercara líquido-sólido. A medida

que se consume el material de la gota se produce la incorporación de más material procedente de la fase gaseosa.

1.4. Objetivos y organización de la tesis

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de estructuras de baja dimensión de óxido de indio, óxido de indio dopado con Zn ($\text{Zn:In}_2\text{O}_3$) y compuestos ternarios de IZO mediante un proceso de evaporación térmica, y la caracterización de sus propiedades físicas. La elección de los precursores se ha basado en su mayor presión de vapor respecto a la del In_2O_3 puro, lo que permite reducir la temperatura de los tratamientos. Teniendo en cuenta este criterio se ha empleado In_2S_3 como precursor para las muestras de In_2O_3 sin dopar, y In_2S_3 o InN mezclados con ZnO para la obtención de estructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO.

A partir de las medidas de microscopia electrónica de barrido se pretende estudiar la influencia de los parámetros de crecimiento (temperatura, flujo de gas, sustrato, etc.) en la morfología de las estructuras obtenidas, incluido el uso de distintos precursores en el caso de las muestras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO. Asimismo, se tratará de elaborar modelos de crecimiento que permitan el diseño de estrategias para la fabricación controlada de estructuras. Para ello, es necesario estudiar tanto la estructura cristalina como la dirección de crecimiento y la orientación de las caras de los productos obtenidos, lo que se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y difracción de electrones retrodispersados. En el caso de las muestras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO es necesario también el estudio de la incorporación del Zn a la red del In_2O_3 durante el crecimiento, que puede producirse, bien por dopado, bien mediante la formación de compuestos homólogos de la serie $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$, bien a través de la segregación de fases de In_2O_3 y/o ZnO . Para ello se han realizado medidas de espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X, cuya información sobre el entorno químico de los iones permite discriminar entre los distintos casos, a nivel de superficie.

La caracterización de las propiedades físicas de las estructuras obtenidas se centrará en el estudio de sus propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas. En lo que respecta a las propiedades ópticas, el trabajo se ha centrado en la luminiscencia, el comportamiento como guía de onda y los fenómenos de resonancia óptica. La luminiscencia se ha investigado mediante la técnica de catodoluminiscencia, cuya resolución

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

espacial permite observar cambios locales en el espectro de emisión debidos a diferencias de composición o a la presencia de defectos estructurales. En el caso de las muestras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO se analizará de qué manera afecta la incorporación del Zn a los espectros de luminiscencia de las estructuras, para lo cual se estudiará la correlación entre su contenido en este elemento, medido mediante microanálisis de rayos X por espectroscopia de dispersión de energías, y los espectros de catodoluminiscencia obtenidos en el mismo punto. El comportamiento como guía de onda y los fenómenos de resonancia óptica de estructuras alargadas (microbarras) de In_2O_3 sin dopar se investigará por medio de microscopia óptica convencional y fotoluminiscencia en un microscopio confocal, respectivamente, con el objetivo de comprobar su posible implementación en dispositivos optoelectrónicos.

El estudio de las propiedades mecánicas de las microbarras de In_2O_3 sin dopar tiene como objeto la determinación de su módulo de Young y comprobar su posible uso como resonadores mecánicos en aplicaciones de sensores de masas. Para ello se caracterizará la respuesta mecánica de las microbarras en función de su geometría, dimensiones y anclaje, mediante la excitación de modos resonantes transversales inducidos con un campo eléctrico alterno en el interior de un microscopio electrónico de barrido. Los resultados de la técnica *in situ* se compararán con los obtenidos mediante test de doblado en un microscopio de fuerzas atómicas para comprobar su validez y la posible generalización de esta técnica al estudio de las propiedades mecánicas de otras estructuras y materiales.

Por último, la elevada conductividad atribuida a los compuestos ternarios de IZO justifica el estudio de las propiedades electrónicas de las estructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO, y más concretamente de la dependencia entre su densidad de portadores libres y su concentración de Zn. Para ello se investigará la posible presencia de picos satélite en los espectros de electrones fotoemitidos por rayos X debidos a la excitación de plasmones superficiales, cuya energía depende directamente de la densidad de portadores libres.

La presentación de los resultados obtenidos en relación a cada uno de estos objetivos se ha estructurado en siete capítulos, como sigue:

- En este primer capítulo se realiza una breve introducción a la tesis, incidiendo en el relevancia e interés de los materiales investigados, así como en algunas de sus propiedades físicas y aplicaciones más importantes. También se exponen los objetivos principales de la tesis y la organización de la misma.

1.4 Objetivos y organización de la tesis

- En el segundo capítulo se describen las muestras investigadas y las técnicas de caracterización empleadas durante el estudio realizado, incluyendo una breve explicación de los fundamentos físicos que las sustentan y las condiciones de medida usadas en cada caso.
- Los capítulos tercero, cuarto y quinto están dedicados al estudio de las estructuras de óxido de indio sin dopar.

En el tercer capítulo se investiga la morfología, dirección de crecimiento y orientación de las caras de las micro y nanoestructuras obtenidas en función de los parámetros de crecimiento usados. A partir de las evidencias reunidas se presenta un modelo de crecimiento.

En el cuarto capítulo se estudian sus propiedades ópticas, tanto desde el punto de vista de la catodoluminiscencia, como del guiado de luz por su interior. También se explora su capacidad para actuar como resonadores ópticos mediante el estudio de los espectros de fotoluminiscencia en un microscopio confocal.

En el quinto capítulo se estudian sus propiedades mecánicas mediante medidas de resonancia mecánica inducida por un campo eléctrico *in situ* en un SEM y por medio de test de doblado en un microscopio de fuerzas atómicas. A partir de las medidas se obtiene el módulo de Young de las estructuras y el factor de calidad (en el caso de las medidas de resonancia).

- El sexto capítulo se centra en el estudio del crecimiento de micro y nanoestructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO, así como en la caracterización de su composición química y sus propiedades ópticas y electrónicas.
- Por último, en el séptimo capítulo se hace una recopilación de las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados expuestos en los capítulos anteriores.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se describe el proceso de fabricación de las muestras estudiadas en la tesis, así como las técnicas de caracterización usadas.

2.1. Fabricación de las muestras

Durante el trabajo experimental de esta tesis se han obtenido micro y nanoestructuras de In_2O_3 , $\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}_3$ e IZO con distintas morfologías. Las muestras de In_2O_3 se han fabricado usando polvos de In_2S_3 (99.999 % de pureza) como precursor, mientras que las de $\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}_3$ e IZO se han obtenido a partir de polvos de In_2S_3 o de InN (99.8 % de pureza) mezclados con un 5 % en peso de polvos de ZnO (99.9 % de pureza). Esta mezcla se muele previamente en un molino de bolas de ágata Retsch S100 con el fin de homogeneizarla. Los polvos precursores se compactan con una prensa MEGA KP-30A para formar pastillas de aproximadamente 7 mm de diámetro y 2 mm de espesor, aplicando una presión de 2 t. A continuación, dichas pastillas se colocan sobre una barquilla de alúmina y se introducen en el interior de un horno para someterlas a un tratamiento térmico a temperaturas que van desde los 700 °C a los 1200 °C en presencia un flujo de Ar de 1.4 - 2.0 l/min durante 10 h (salvo que se especifique lo contrario).

Todas las muestras se han crecido a partir de tratamientos térmicos simples, que constan de una etapa inicial en la que se incrementa la temperatura progresivamente

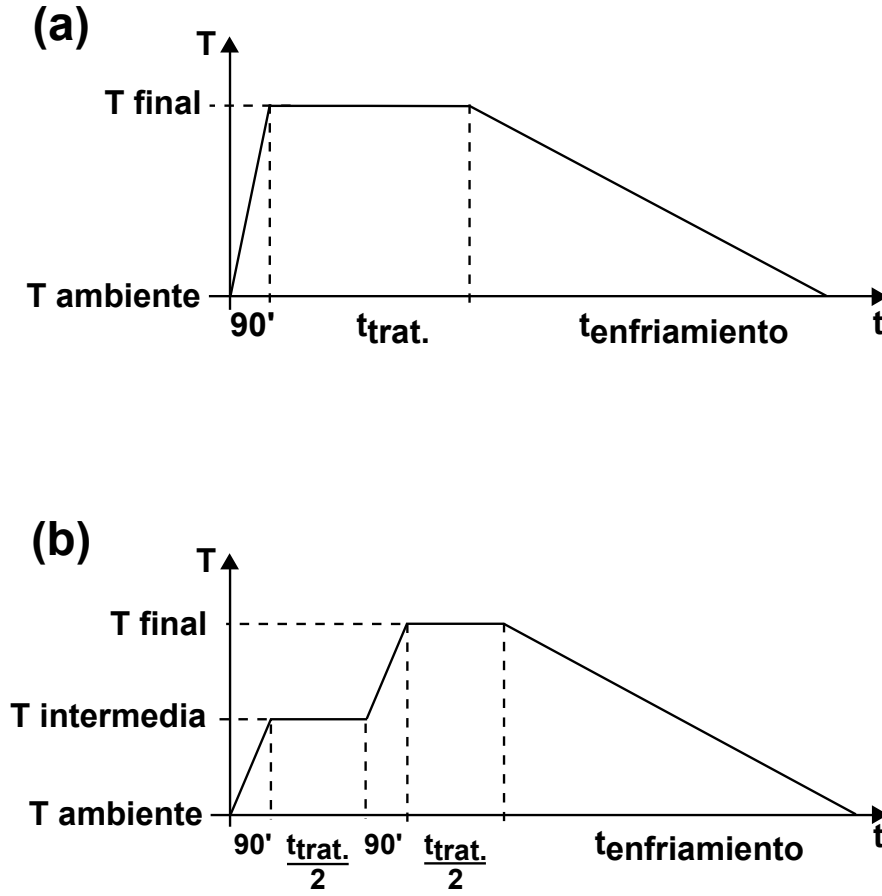


Figura 2.1: Esquema de los dos tipos de tratamientos térmicos usados: (a) Tratamiento simple. (b) Tratamiento escalonado.

hasta alcanzar el valor deseado, otra etapa intermedia durante la cual se mantiene la temperatura constante y una última fase de enfriamiento. Sin embargo, trabajos previos sobre el crecimiento de nanoestructuras de In_2O_3 a partir de InN demostraron un mayor rendimiento en tratamientos térmicos escalonados, que se desarrollan en varias etapas o pasos a distinta temperatura [98, 99]. Por ello, en las muestras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ e IZO crecidas a partir de InN se ha estudiado el efecto de los tratamientos escalonados en la morfología y densidad de estructuras obtenidas. En este trabajo los tratamientos escalonados se han realizado elevando primero la temperatura hasta un valor intermedio que se mantiene constante durante 5 horas, tras lo cual se incrementa de nuevo hasta alcanzar su valor final, en el que permanece otras 5 horas, antes de comenzar la fase de enfriamiento (ver figura 2.1).

2.1 Fabricación de las muestras

Durante los tratamientos, tanto el InN como el In_2S_3 comienzan a descomponerse en sus componentes elementales al alcanzar una temperatura de 400 ó 600 °C respectivamente [100-102]. Dado que los hornos no se sellan ni se purgan previamente, los componentes elementales en estado gaseoso reaccionan con la atmósfera de su interior, oxidándose. La atmósfera resultante es una solución sobresaturada de In_2O_3 gaseoso que al precipitar condensa preferentemente en centros de nucleación específicos, dando lugar al crecimiento de estructuras de diferente tipo. El flujo de Ar se encarga de transportar los productos gaseosos, enfriándolos al mismo tiempo y contribuyendo a la sobresaturación del gas ambiente. Este proceso de crecimiento VS presenta la ventaja, en la configuración experimental empleada, de que no requiere de la presencia de un catalizador ni de un sustrato distintos del propio precursor.

Para evaluar la influencia que tiene el uso de un sustrato en el crecimiento de las estructuras de In_2O_3 se realizaron, además, dos tratamientos térmicos adicionales empleando como sustrato bien una oblea de Si (100), bien láminas de mica. Dichos sustratos se colocaron sobre la barquilla de alúmina de forma que la cubrieran prácticamente por completo, y encima se situó la pastilla de In_2S_3 . Las láminas de mica se sometieron previamente a un tratamiento térmico en ausencia del precursor usando los mismos parámetros de tiempo y temperatura que después se aplicarán al tratamiento con la pastilla, a fin de eliminar cualquier resto de agua (la mica suele encontrarse en estado hidratado) u otros compuestos que pudieran desorber y contaminar las estructuras durante su crecimiento.

En la tabla 2.1 se presenta un resumen de las muestras tipo fabricadas y las condiciones del tratamiento seguidas. El horno usado varía en función de la temperatura máxima alcanzada durante el tratamiento, habiéndose utilizado un horno tubular C.H.E.S.A. 4800 para temperaturas inferiores a 1000 °C, y un horno mufla Carbolite RHF 1500 para tratamientos a temperaturas de 1000 °C o superiores. En la figura 2.2 se muestra un esquema de la configuración de cada horno.

Además de las muestras descritas en la tabla 2.1, también se han caracterizado muestras de referencia de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ con $k = 3 - 7, 9, 11$ y 13 , preparadas durante la realización del proyecto de fin de carrera de Ingeniería de Materiales de Jaime Moreno, dirigido por Julio Ramírez-Castellanos y Ana Cremades. Estas muestras se obtuvieron mediante un método cerámico a partir de polvos de In_2O_3 y ZnO (99.99 % de pureza en ambos casos), tal y como se describe en la referencia [103]. Brevemente, el proceso de

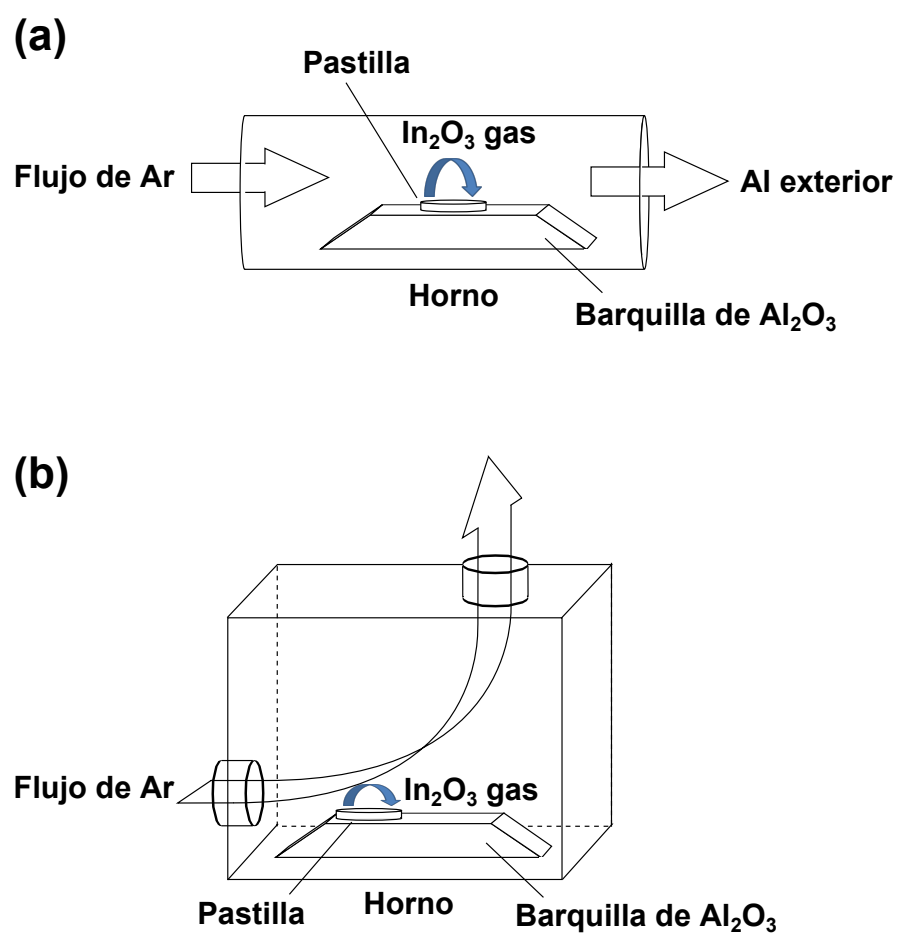


Figura 2.2: Configuración de los hornos usados: (a) Horno tubular. (b) Horno mufla.

2.2 Técnicas de caracterización

Nombre ^a	Producto	Precursor	Temperatura (°C) ^{b,c}	Flujo (l/min) ^c
InO1	In ₂ O ₃	In ₂ S ₃	950	1.4
InO2	In ₂ O ₃	In ₂ S ₃	950	1.8-2.0
InO3	In ₂ O ₃	In ₂ S ₃	1000	1.8-2.0
InO4Si	In ₂ O ₃	In ₂ S ₃ + Sustrato de Si	950	1.4
InO5Mica	In ₂ O ₃	In ₂ S ₃ + Sustrato de mica	950 (2h)	1.4
IZO6N	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	900	1.6-1.8
IZO7Ne	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	700 (5h) + 900 (5h)	1.8
IZO8Ne	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	700 (5h) + 1000 (5h)	1.8
IZO9S	IZO	In ₂ S ₃ (95 %) + ZnO (5 %)	1000-1200	2.0

Tabla 2.1: Muestras fabricadas en función del precursor y los parámetros del tratamiento térmico.

^aLa letra *e* al final del nombre indica que se ha usado un tratamiento escalonado en lugar de uno simple.

^bTodos los tratamientos tienen una duración de 10 h salvo que se indique lo contrario.

^cLos intervalos corresponden a muestras fabricadas con valores distintos de temperatura o flujo, dentro del rango indicado, que han dado lugar a los mismos productos, por lo que se agrupan todas en la misma muestra tipo.

síntesis comienza con la mezcla de los polvos precursores en proporción estequiométrica para cada *k*. Tras homogeneizar la mezcla en un mortero de ágata y prensarla en forma de pastilla, se la somete a un pretratamiento a 1000 °C durante 24 h, seguido por un tratamiento de varios días de duración a 1200 ó 1300 °C, según la muestra. Los tratamientos finalizan con un templado de las muestras con el fin de estabilizar las fases de IZO obtenidas. Todas las muestras fueron caracterizadas por J. Moreno y J. Ramírez mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión con el fin de garantizar la correcta formación de las fases indicadas.

2.2. Técnicas de caracterización

Durante el desarrollo de la presente tesis se ha hecho uso de varias técnicas para caracterizar y estudiar las muestras. La morfología de las estructuras obtenidas se ha estudiado con un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) en modo de electrones secundarios (SE, Secondary Electrons). La caracterización estructural se ha realizado mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD, Electron Backscattering Diffraction), difracción de rayos X (XRD, X-ray

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Diffraction) e imágenes y difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión ((HR)TEM, (High-Resolution) Transmission Electron Microscope). Para el estudio composicional de las muestras se han llevado a cabo medidas de microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) y de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Esta última técnica aporta, además, información sobre los niveles electrónicos internos de los átomos del material, su estado de oxidación y la banda de valencia (BV). La luminiscencia de las estructuras se ha estudiado mediante catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL, Photoluminescence), mientras que el efecto de guiado de onda así como la excitación de resonancias ópticas en el interior de las estructuras ha sido caracterizado por medio de un microscopio confocal, con medidas de microfotoluminiscencia (μ -PL) para el caso de las resonancias ópticas. Por último se ha estudiado el comportamiento mecánico de las estructuras, determinando su módulo de Young tanto en modo dinámico, en el interior de un SEM, como en modo estático usando un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, Atomic Force Microscope).

A continuación se describen algunos de los aspectos fundamentales de estas técnicas.

2.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las técnicas asociadas a los microscopios electrónicos se basan en la generación de distintas señales que proceden de la interacción entre un haz de electrones acelerado y la muestra. Cuando dicho haz impacta sobre la muestra, los electrones interaccionan con la misma a través de diferentes procesos físicos, dispersándose elástica o inelásticamente hasta que, o bien pierden toda su energía y son absorbidos por la muestra, produciendo una corriente entre la muestra y tierra, o bien vuelven a salir en forma de electrones retrodispersados, o electrones transmitidos en el caso de que la muestra sea lo suficientemente delgada. La energía cedida a la muestra durante estos procesos se invierte en la emisión de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y catodoluminiscencia (ver figura 2.3). La intensidad y características de cada tipo de señal generada dependerán de las propiedades físicas de la muestra en la región de interacción, y podrán ser medidas con un detector adecuado. De todas estas señales el SEM hace uso de la de electrones secundarios para formar una imagen de la morfología de la superficie de la muestra, ya que la cantidad de SE emitidos depende directamente de la topografía de la misma. Los SE son electrones procedentes de los niveles electrónicos más externos

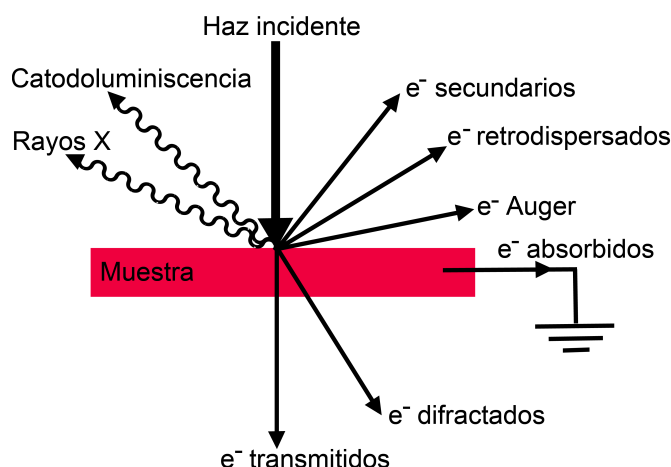


Figura 2.3: Esquema de las diferentes señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra material. Las flechas rectas indican la emisión de electrones mientras que las onduladas se refieren a fotones.

de los átomos de la muestra, que se ionizan al absorber parte de la energía transferida por el haz, o electrones del propio haz primario que han perdido la mayor parte de su energía antes de salir de nuevo de la muestra. La reducida energía cinética con la que son emitidos estos electrones (por debajo de los 50 eV) hace que sean rápidamente reabsorbidos por los átomos ionizados cercanos, por lo que sólo aquellos producidos en regiones próximas a la superficie podrán escapar al exterior y ser detectados. Esto es lo que les confiere su gran sensibilidad a la topografía, tal como se muestra en la figura 2.4. Así pues, el microscopio electrónico de barrido permite el estudio de la topografía de la muestras con una resolución que varía desde unos pocos nanómetros a decenas de nanómetros, dependiendo del tipo de microscopio usado [104].

En la figura 2.5 se muestra un esquema de un SEM. El cañón de electrones, que sirve de fuente para formar el haz, extrae los electrones de un filamento por efecto termoiónico o por efecto campo, dependiendo del tipo de filamento. Estos electrones son acelerados en el interior de la columna por una diferencia de potencial que varía normalmente entre 0.1 y 30 kV. Una serie de lentes magnéticas, llamadas condensadoras, se encarga de enfocar el haz hasta que éste alcanza un diámetro del orden de los nm. Dado que la resolución de la técnica depende directamente del tamaño de la región de la que se extraen los electrones secundarios, cuanto menor sea el diámetro del haz, mayor será la resolución alcanzada, hasta llegar a un límite máximo, que depende del volumen

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

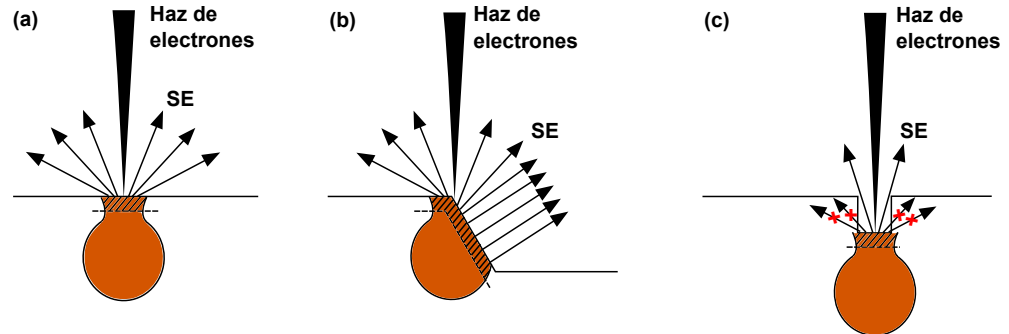


Figura 2.4: Emisión de electrones secundarios por interacción del haz de electrones con la muestra. El área marrón representa la región en la que son producidos los electrones secundarios, mientras que la zona rayada corresponde a la región de la cual pueden escapar hacia el detector. En función de la topografía de la superficie de la muestra, el volumen del que pueden obtenerse los SE varía y por tanto también la intensidad de la señal recogida (a y b). Además, los efectos de sombra de la propia muestra pueden limitar el número de electrones recogidos por el detector (c).

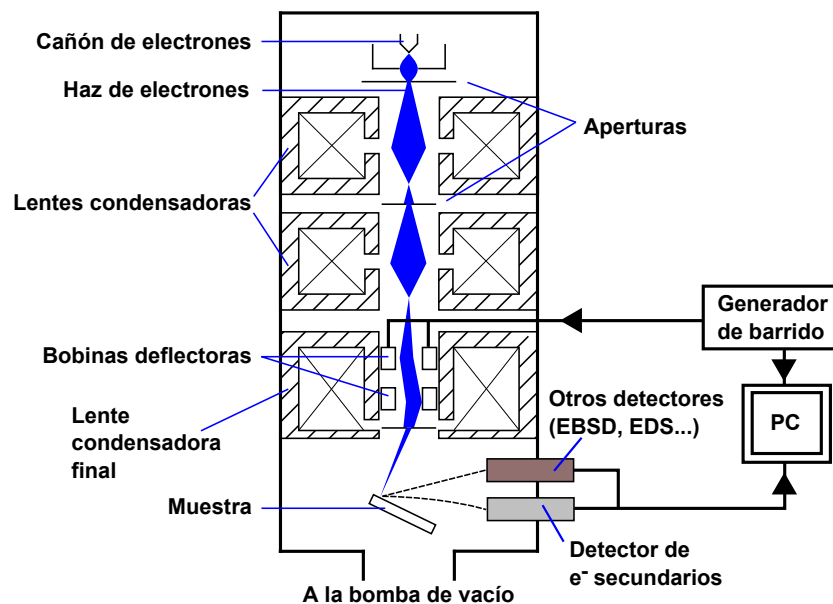


Figura 2.5: Esquema de un SEM.

de interacción. Al pasar por la última lente condensadora, unas bobinas deflectoras desvían el haz haciendo que éste barra la superficie de la muestra. Un detector de electrones secundarios recoge la señal producida en cada punto, que al ser sincronizada con el generador del barrido que controla las bobinas deflectoras, permite obtener una imagen de la superficie de la muestra. El detector de SE se basa en un centellador que emite fotones cada vez que un electrón impacta en él. Estos fotones son recogidos por una guía de ondas y enviados a un fotomultiplicador que amplifica y convierte la señal luminosa en una señal eléctrica que es la que se utiliza para formar la imagen. Todo el sistema se encuentra en condiciones de alto vacío ($10^{-6} - 10^{-7}$ torr) para evitar la dispersión del haz con moléculas gaseosas a lo largo de su recorrido hacia la muestra.

El estudio del resto de señales producidas durante la interacción haz-muestra se realiza añadiendo el correspondiente detector al SEM, dando lugar a diferentes técnicas de análisis, algunas de las cuales han sido usadas en este trabajo y se describen en las siguientes secciones.

La obtención, durante el presente trabajo, de imágenes de SE (o imágenes de SEM) se ha realizado mediante un SEM Leica 440 Stereoscan y un SEM FEI Inspect.

2.2.2. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

La técnica de EBSD se utiliza con frecuencia en los campos de la metalurgia o la mineralogía, generalmente en muestras de gran tamaño y cuya superficie se ha pulido previamente, para identificar las distintas fases que las componen y obtener información sobre su textura [105]. Su aplicación a otros campos, como el estudio de la orientación cristalina de estructuras individuales con tamaños micro y nanométricos, no es inmediata, existiendo pocos referentes en la literatura científica [106, 107], por lo que su uso en la caracterización de microestructuras de óxido de indio resulta muy novedoso.

Los electrones retrodispersados (BSE, Backscattered Electrons) son electrones procedentes del haz primario de un SEM que han sido dispersados elásticamente al interaccionar con los átomos de la muestra. En una muestra con un cierto grosor esta dispersión se produce de forma incoherente, haciendo que los electrones salgan desviados en todas las direcciones del espacio, aunque distribuidos mayoritariamente a lo largo de las direcciones más próximas a la del haz incidente. Estos electrones dispersados difusamente pueden ser difractados por los planos cristalinos de la muestra, dando lugar a la difracción de electrones retrodispersados o EBSD. La emisión de los BSE difractados

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

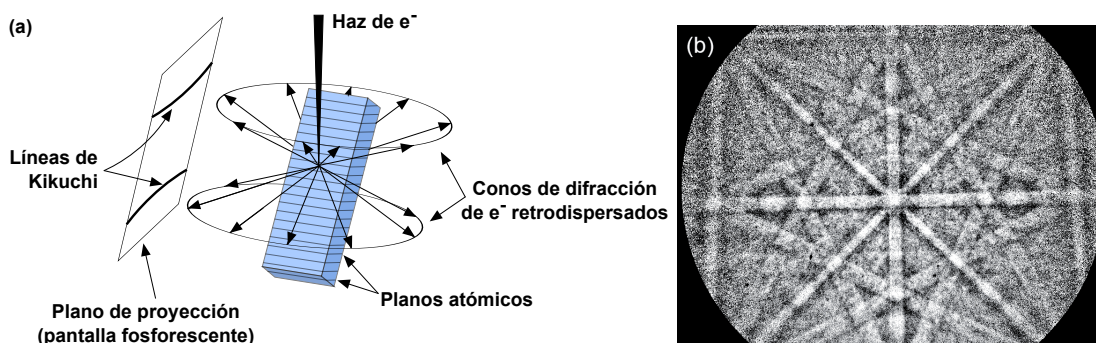


Figura 2.6: (a) Esquema de la formación de patrones de EBSD: los distintos planos cristalinos de la superficie del material originan conos de difracción, que al intersectar con el plano del detector forman líneas hiperbólicas conocidas como líneas de Kikuchi. El ángulo comprendido entre la generatriz de los conos y los planos cristalinos corresponde al ángulo de Bragg. (b) Ejemplo de patrón de EBSD. El trazado aparentemente rectilíneo de las líneas de Kikuchi se debe a la distancia entre detector y muestra.

se organiza en máximos y mínimos de intensidad formando conos de difracción cuyo eje estará orientado según la dirección normal al plano cristalino que le dio origen, tal como se esquematiza en la figura 2.6a. Cuando estos conos intersecan el plano formado por el detector se forman las llamadas líneas de Kikuchi. Estas líneas son en realidad hipérbolas, pero en la práctica se aprecian casi como líneas rectas (ver figura 2.6b). El detector de EBSD está formado por una pantalla fosforescente o centellador rectangular de entre 30 a 40 mm de lado, acoplado a un sistema óptico formado normalmente por un conjunto de lentes y una cámara CCD. El sistema óptico se encarga de formar y registrar la imagen generada por los BSE sobre el centellador.

Las líneas de Kikuchi contienen información sobre la estructura cristalina de la muestra y se pueden usar tanto para identificar su fase como la orientación cristalina de su superficie. Este procedimiento se lleva a cabo de forma automática a través del software QUANTAX CrystAlign, que produce directamente la figura de polos de la región explorada, en la que cada uno de los polos representados corresponde a un plano de difracción o punto de la red recíproca. La orientación cristalina de la superficie del cristal puede deducirse a partir de la proyección estereográfica de la figura de polos, usando como eje de zona la dirección normal a la superficie de la muestra. Aquel polo que pase justo por el centro de la proyección estereográfica corresponderá con el plano cristalino paralelo a la superficie de la muestra.

2.2 Técnicas de caracterización

La sensibilidad superficial de la técnica de EBSD implica que para poder obtener buenos patrones de difracción es necesario que las muestras presenten superficies muy pulidas y libres de impurezas. Durante este trabajo se han realizado medidas de EBSD sobre microestructuras depositadas sobre una oblea de Si orientada en el plano (100). Estas estructuras presentan superficies suaves de gran calidad cristalina, por lo que no es necesario realizar ningún trabajo adicional de pulido. Además, para maximizar la intensidad de electrones retrodispersados las muestras se orientan en el interior del SEM de forma que la superficie de las estructuras forme un ángulo de 70° con la dirección del haz de electrones. El software de análisis está implementado para realizar los cálculos sobre la base de esta geometría por lo que orientar apropiadamente la muestra resulta crítico. Para la detección de los patrones de Kikuchi se ha usado un detector Bruker e^- FlashHR⁺ acoplado a un SEM FEI Inspect.

Las referencias [105, 108] contienen una amplia revisión sobre las múltiples aplicaciones de la difracción de electrones retrodispersados, así como detalles sobre algunos de sus aspectos técnicos.

2.2.3. Espectroscopia de dispersión de energías (EDS o EDX)

La espectroscopía de dispersión de energías es una técnica que permite el estudio de la composición química de las muestras a partir del análisis de los rayos X generados con el haz de electrones de un SEM (o TEM) [109]. Parte de la energía cedida por el haz se invierte en excitar o arrancar los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra. Los huecos resultantes son ocupados por electrones de niveles superiores, que al desexcitarse emiten un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energías entre el nivel de partida y el de llegada (ver figura 2.7). Para las transiciones entre niveles internos esta energía entra dentro del rango de los rayos X (o el ultravioleta lejano para los elementos más ligeros). La diferencia de energías entre los distintos niveles electrónicos es una propiedad característica de cada elemento, por lo que del análisis del espectro de rayos X es posible obtener la composición química de la muestra estudiada. La energía de los picos del espectro dependerá de los elementos químicos presentes, mientras que su intensidad dependerá de su concentración. Dado que la ventana que protege el detector de EDS es opaca a los rayos X de baja energía, no es posible observar las transiciones de elementos con número atómico (Z) inferior al del Be, y dificulta la cuantización de elementos con Z igual o ligeramente superior, como el B, el C, o el N,

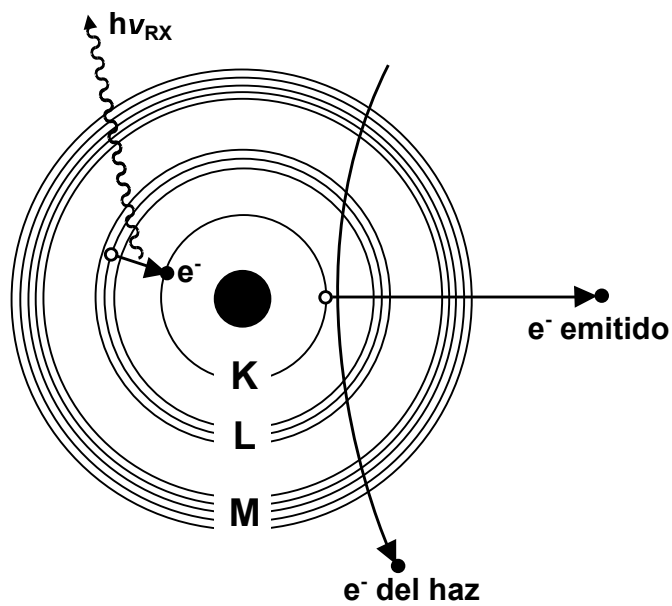


Figura 2.7: Esquema de la emisión característica de rayos X. La transferencia de energía durante la interacción entre un electrón libre (procedente del haz de un SEM) y un electrón ligado a un nivel atómico interno produce la emisión de este último, dejando un hueco libre en su nivel de energías que al ser ocupado por otro electrón de un nivel superior produce la emisión de un fotón con una longitud de onda en el rango de los rayos X.

2.2 Técnicas de caracterización

debido a las pérdidas por absorción. Por ello, para poder realizar un análisis cuantitativo preciso es necesario tener en cuenta la influencia del número atómico de los elementos presentes, así como los efectos de autoabsorción de rayos X y fluorescencia, aplicando lo que se conoce como corrección “ZAF”. Además, es preciso eliminar el fondo de radiación o “Bremsstrahlung” que se produce debido a la deceleración que sufren los electrones del haz al impactar contra la muestra, y que cubre todo el espectro de radiación hasta la energía máxima del haz. Ambas correcciones son aplicadas automáticamente por el programa de adquisición.

Las medidas de EDS obtenidas en este trabajo se han realizado con un detector Bruker AXS XFlash 4010 instalado en un SEM Leica 440 Stereoscan. La capacidad del SEM de concentrar el haz de electrones en un área muy reducida permite usar las medidas de EDS para obtener información local sobre la composición de las muestras. Esto es lo que se conoce como microanálisis de rayos X. Al contrario que los SE, prácticamente la totalidad de los rayos X generados en el volumen de interacción puede escapar hacia la superficie y ser detectados (siempre que su dirección de propagación sea la correcta), por lo que la resolución espacial de esta técnica vendrá limitada por el volumen de generación de los rayos X, es decir, por el volumen de interacción del haz. Su forma depende del número atómico del material, presentando forma de lágrima para valores de Z pequeños, aproximadamente esférica para $15 < Z < 40$ y semiesférica para Z mayores. La dimensión vertical de este volumen se denomina rango de penetración o rango de Gruen (R_e), y puede calcularse mediante la fórmula de Kanaya-Okayama según [110]:

$$R_e = \frac{0.0276A}{\rho Z^{8/9}} E_b^{5/3} \quad (2.1)$$

Donde R_e viene dado en μm , A es la masa atómica en g/mol, ρ es la densidad en g/cm³, Z es número atómico y $E_b^{5/3}$ es la energía del haz en keV. Mientras no se especifique lo contrario, la energía del haz con el que se han obtenido las medidas de EDS en este trabajo es de 15 keV. A este potencial, el rango de Gruen para el In₂O₃ es aproximadamente de $R_e = 1.37 \mu\text{m}$, lo que implica una resolución máxima de la técnica de aproximadamente $1 \mu\text{m}$.

Mediante la técnica de microanálisis de rayos X es posible obtener tanto la composición de un punto concreto (con un área mínima de $1 \mu\text{m}^2$), dejando el haz del SEM fijo en dicho punto, como mapas composicionales de una región seleccionada. Para elaborar

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

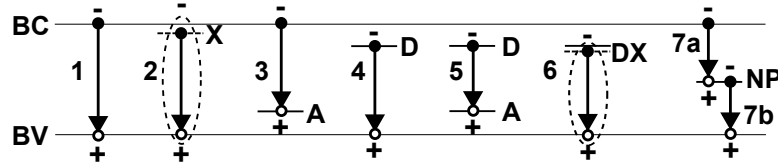


Figura 2.8: Esquema de posibles transiciones entre un par electrón-hueco: (1) Transición banda-banda. (2) Transición excitónica. (3) Transición banda de conducción - nivel aceptor (A). (4) Transición nivel donador (D) - banda de valencia. (5) Transición nivel donador - nivel aceptor. (6) Transición excitónica de un excitón ligado a un nivel de impurezas (donor). (7) Transición a (7a) o desde (7b) un nivel profundo (NP).

los mapas el analizador mide la intensidad de emisión de rayos X en la región del espectro correspondiente a una de las líneas de emisión del elemento que queramos rastrear y representa, usando una escala de colores, dicha intensidad respecto a la posición. Esto da una información cualitativa de la distribución elemental a lo largo de la muestra.

2.2.4. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia es otro de los fenómenos que se pueden producir durante la interacción entre el haz de electrones del SEM y la muestra, y da lugar a la emisión de fotones por la misma dentro de un rango de longitudes de onda que varía desde el infrarrojo cercano (NIR, Near-Infrared) al ultravioleta (UV). Este fenómeno aparece en semiconductores y aislantes, y se produce cuando los electrones del material son excitados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), creando un par electrón-hueco. Los pares así creados pueden recombinarse nuevamente para alcanzar el estado fundamental tanto a través de procesos radiativos, dando lugar a la emisión de luz, como por procesos no radiativos, como la emisión de electrones Auger o cediendo el exceso de energía a la red cristalina del sólido en forma de calor, entre otros.

Dentro de los posibles mecanismos de emisión luminiscente se puede distinguir entre procesos intrínsecos, correspondientes a la recombinación o transiciones banda-banda entre la BC y la BV, y procesos extrínsecos, en los cuales la recombinación se produce con la participación de, al menos, un nivel dentro del intervalo de energías prohibidas, procedente de impurezas u otros defectos del material (ver figura 2.8). La luminiscencia intrínseca proporciona información sobre el intervalo de energías prohibidas del material, dando lugar a un pico en el espectro de emisión centrado en la energía del intervalo

con forma aproximadamente gaussiana. Además de la recombinación banda-banda de pares libres electrón-hueco existe la posibilidad de que estos pares formen excitones, cuyos niveles de energía están situados ligeramente por debajo de la banda de conducción. La recombinación excitónica sólo es observable cuando la energía térmica (kT) del material es inferior a la energía de ligadura del excitón (diferencia de energías entre la BC y el nivel excitónico), la cual puede variar de un eV a unos pocos meV según el material, haciendo necesario en muchos casos trabajar a baja temperatura para poder apreciarla.

La luminiscencia extrínseca por su parte da información sobre los defectos presentes en el material, ya sean defectos nativos (extensos o puntuales), impurezas, o complejos de ambos. Estos centros luminiscentes introducen niveles dentro del intervalo de energías prohibidas desde los que se pueden recombinar pares electrón-hueco, produciendo la emisión de fotones con energía menor que la del intervalo prohibido (ver figura 2.8). Este tipo de mecanismos de luminiscencia suelen generar bandas anchas y bastante complejas en el espectro de emisión, con la excepción de las transiciones intraiónicas de tierras raras y metales de transición, que producen picos muy estrechos, característicos del dopante y del campo cristalino del material matriz [111]. La luminiscencia extrínseca suele ser especialmente importante en semiconductores de intervalo prohibido indirecto (en los que la luminiscencia intrínseca es débil) o en óxidos semiconductores, en los que la emisión luminiscente debida a transiciones a, o desde, niveles asociados a vacantes de oxígeno suele ser muy intensa.

La distribución espacial de defectos en el material puede estudiarse mediante imágenes pancromáticas de CL. El contraste de CL observado en estas imágenes es proporcional a la ratio entre las probabilidades de recombinación radiativa y no radiativa. La presencia de defectos en el material modifica dicha ratio al abrir nuevas vías de recombinación, por lo que los cambios locales en la intensidad total de emisión luminiscente dan información sobre la distribución de los mismos, aunque no permiten discriminar el origen concreto de dicho cambio. Esto último puede solucionarse mediante la adquisición de imágenes monocromáticas, seleccionando sólo la longitud de onda de emisión asociada a un defecto concreto, sin embargo, la pérdida de intensidad que se produce hace que estas imágenes sólo se puedan obtener en materiales con una buena eficiencia de emisión catodoluminiscente.

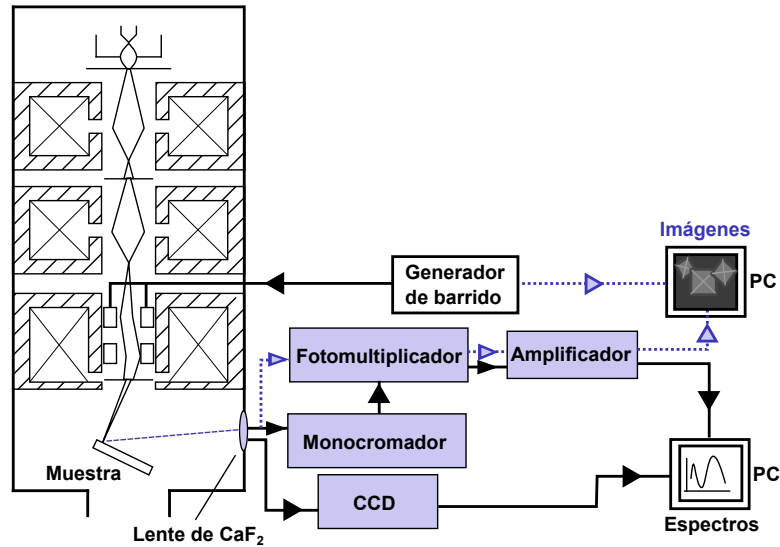


Figura 2.9: Esquema del montaje experimental usado para obtener las medidas de CL. Las líneas punteadas azules indican el montaje para obtener las imágenes pancromáticas, mientras que las líneas sólidas negras indican los dos posibles montajes para obtener los espectros.

En la figura 2.9 se muestra un esquema del montaje experimental usado para la obtención de las medidas de CL. La luz generada al excitar la muestra con el haz de electrones se recoge y focaliza mediante una lente de CaF_2 ubicada en una ventana en la cámara del SEM. Para la obtención de espectros, la luz procedente de la lente es conducida mediante una guía de ondas, bien a una cámara CCD Hamamatsu PMA-11, con un rango espectral de detección de 300 a 800 nm, bien a un monocromador Oriel CornerstoneTM260 1/4 m a cuya salida se acopla un fotomultiplicador Hamamatsu R928. La mayor sensibilidad del fotomultiplicador lo hace apropiado para su uso en muestras con baja intensidad de emisión catodoluminiscente, pese a contar con una resolución espectral inferior a la de la cámara CCD ($\Delta\lambda \sim 1$ nm del monocromador, dependiendo de la apertura usada, frente a $\Delta\lambda = 0.5$ nm de la cámara CCD). La señal detectada por el fotomultiplicador es amplificada a su salida por un amplificador Keithley 428. La señal de salida, tanto de la cámara CCD, como del amplificador acoplado al fotomultiplicador, se procesa mediante un programa de adquisición de datos, que representa el espectro.

Las imágenes pancromáticas se obtienen acoplando el fotomultiplicador con su amplificador directamente a la ventana del SEM, y sincronizando la señal de barrido con

la señal procedente del amplificador. Los espectros de CL se han obtenido tanto en un SEM Leica 440 Stereoscan como en un SEM Hitachi S2500, mientras que las imágenes de CL pancromáticas se obtuvieron únicamente el SEM Leica 440 Stereoscan. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente con un potencial acelerador de 15 kV, salvo que se indique lo contrario.

Para una revisión más detallada sobre la CL, ver la referencia [112].

2.2.5. Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es la emisión de luz por un material usando fotones como fuente de excitación. La descripción física de este fenómeno es análoga a la ya explicada para la CL, donde la principal diferencia reside en el proceso de excitación. Mientras que la CL hace uso de un haz de electrones de elevada energía para crear miles de pares electrón-hueco por cada electrón incidente, excitando simultáneamente todos los posibles procesos luminiscentes; en la PL la energía de los fotones usados para excitar la muestra es del orden de los eV y se consume enteramente para crear un único par por cada fotón absorbido, por lo que es posible seleccionar las transiciones que pueden tener lugar eligiendo, con un monocromador, por ejemplo, la longitud de onda de la fuente de excitación. Esto permite obtener espectros de PL de emisión y de excitación. En los espectros de emisión se fija la longitud de onda de excitación y se recoge toda la luz generada para formar el espectro, lo que permite estudiar qué procesos de recombinación son excitados con una energía específica. Los espectros de excitación se obtienen fijando la longitud de onda de la luz generada que se recoge y se varía la de la fuente de excitación, proporcionando información sobre la energía necesaria para excitar el o los procesos responsables de la emisión en la longitud de onda seleccionada.

En esta tesis se han obtenido espectros de emisión con resolución espacial (μ -PL) usando un láser de He-Cd de 325 nm de longitud de onda en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. Un microscopio confocal es similar a un microscopio óptico convencional con la salvedad de que se ha introducido un diafragma (pinhole) justo en el punto focal imagen del sistema de lentes. Este diafragma impide el paso de la luz que no proceda justo del foco objeto, sobre la muestra (ver figura 2.10). Barriendo las muestras y recogiendo la señal procedente de cada punto es posible formar imágenes de mejor calidad que con un microscopio óptico convencional. La combinación de imágenes obtenidas con el foco objeto fijo en distintas posiciones sobre el eje Z permite

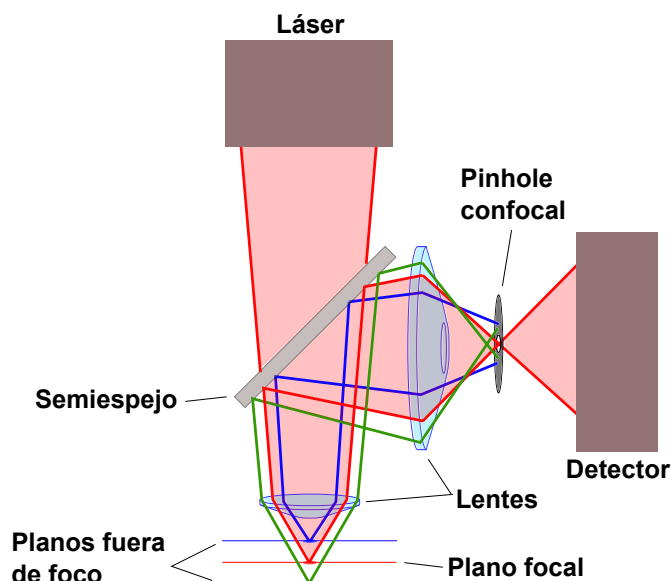


Figura 2.10: Esquema del funcionamiento de un microscopio confocal. Sólo los rayos procedentes del punto focal del sistema de lentes puede alcanzar el detector, que lleva integrado un monocromador y una cámara CCD para la adquisición de espectros.

componer imágenes ópticas con información en profundidad. El nombre de microscopio confocal viene dado por el hecho de que el diafragma está **conjugado** en el punto **focal**. La condición de confocalidad del diafragma permite mejorar la resolución lateral del microscopio por encima de la que se consigue colocándolo en cualquier otra parte del recorrido óptico [113]. Barriendo las muestras y recogiendo el espectro de PL en cada punto es posible formar imágenes de emisión fotoluminiscente.

2.2.6. Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X se basa en el análisis de la energía cinética de los electrones emitidos por fotoionización al irradiar la muestra con rayos X. Cuando un electrón ligado a un nivel atómico absorbe un fotón suficientemente energético puede, bien abandonar la muestra con cierta energía cinética en forma de fotoelectrón (PE, photoelectron), bien interaccionar de nuevo con la propia muestra desencadenando otros procesos físicos como emisión de rayos X u otros SE. La energía cinética de los PE (E_k) vendrá dada por la diferencia entre la energía del fotón ($h\nu$) y la energía de ligadura del electrón (E_{BE}), más la función de trabajo del material, ϕ (ver figura 2.11):

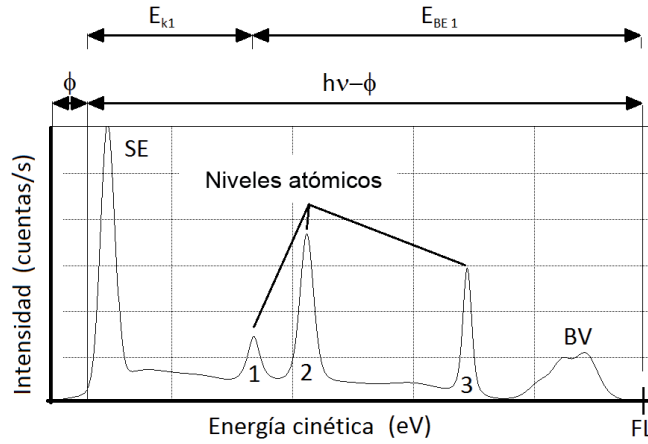


Figura 2.11: Representación de un espectro de XPS en energías cinéticas. A partir de la energía de los rayos X de excitación y de la función de trabajo del material (o del detector según la configuración) se puede obtener la energía de ligadura de cada nivel. FL es la energía del nivel de Fermi del material.

$$E_k = h\nu - (E_{BE} + \phi_{muestra}) \quad (2.2)$$

Aunque la energía cinética de los PE depende de la energía de los fotones usados para excitarlos, normalmente es del orden de los centenares de eV. En este rango de energías el recorrido libre medio de los e^- en el material se reduce a unos pocos Å, tal como se muestra en la figura 2.12. Esto implica que sólo los PE generados en las capas más superficiales de la muestra podrán escapar sin sufrir dispersión inelástica, haciendo del XPS una técnica extremadamente sensible a las propiedades de la superficie de la muestra.

A partir de los espectros de XPS es posible medir la energía de ligadura de los diferentes niveles electrónicos con estados ocupados, tanto de los niveles internos como de la BV. Esto da información de la composición química de la superficie de la muestra, así como de los estados de oxidación de cada una de las especies y de su entorno químico (primeros vecinos, etc.), ya que el valor de la energía de ligadura de los niveles internos depende de dichos parámetros. También proporciona información sobre la densidad de estados de cada nivel y sobre la posible presencia de estados superficiales. Además, en el caso de los semiconductores es posible determinar la posición del nivel de Fermi respecto de la BV, obteniéndose información también sobre el carácter tipo p o n del material [115], y la función de trabajo a partir de la energía mínima de los electrones secundarios.

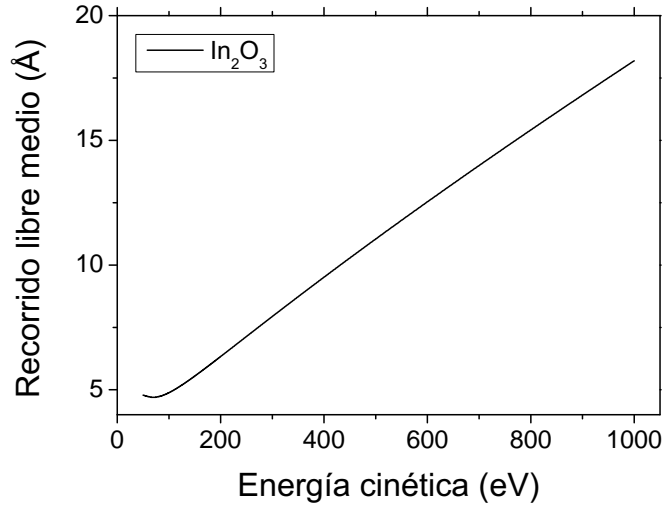


Figura 2.12: Recorrido libre medio calculado de forma teórica para el óxido de indio según la referencia [114] usando la fórmula TPP-2M, y como parámetros una densidad $\rho = 7.179 \text{ g/cm}^3$, un número de electrones de valencia $N_V = 12$ y un intervalo de energías prohibidas de $E_g = 2.7 \text{ eV}$.

Todas las medidas de XPS efectuadas en este trabajo se han llevado a cabo usando luz sincrotrón en la línea “ESCA microscopy” de las instalaciones Elettra de radiación sincrotrón en Trieste, con una energía de haz de aproximadamente 640 eV, y una resolución en energías de 0.2 eV. Esta línea trabaja usando un microscopio de electrones fotoemitidos de barrido (SPEM, Scanning Photoelectron Microscope), cuyo dispositivo óptico es capaz de enfocar el haz de rayos X en un área de un diámetro mínimo de 150 nm, permitiendo la adquisición tanto de espectros puntuales, como de imágenes. Para esto último se selecciona el rango de energías correspondiente a la emisión del nivel atómico que se desea estudiar y se barre la superficie de la muestra con el haz, recogiendo en cada punto los electrones fotoemitidos con energías en el rango seleccionado. Esto permite estudiar con resolución espacial la distribución elemental en la superficie, así como posibles desplazamientos de los picos de XPS a lo largo de la muestra debidos, por ejemplo, a cambios en los estados de oxidación o a la presencia de dopantes. Para simplificar el cálculo de la energía de ligadura a partir de los valores de energía cinética se trabaja en la configuración de tierra común entre la muestra y el detector, lo que permite reescribir la ecuación (2.2) en función de la función de trabajo del detector ($\phi_{detector}$), que ha sido determinada de forma precisa previamente, en lugar de la de la

muestra, que habitualmente no se conoce, de forma que:

$$E_k = h\nu - E_{BE} - \phi_{detector} \quad (2.3)$$

Todas las medidas de energía cinética obtenidas en la línea ESCA microscopy se han corregido con la función de trabajo del detector. Para calibrar los espectros se usó como referencia la energía de ligadura del pico C(1s) del carbono residual presente en las muestras, con $E_{BE} = 284.6$ eV. Además, en la deconvolución y posterior análisis de los espectros se usó un perfil de Shirley para ajustar y eliminar el fondo de electrones dispersados inelásticamente en cada pico.

En las referencias [116, 117] se puede encontrar una extensa revisión sobre los fundamentos físicos del XPS así como sobre sus aspectos técnicos.

2.2.7. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que proporciona información sobre la estructura cristalina y las fases presentes en un material. A diferencia de otras técnicas de análisis como el EDS o el XPS, que dan información principalmente de la composición elemental de las muestras, las medidas de difracción contienen información del ordenamiento periódico de los átomos de la red cristalina del sólido, por lo que complementa y completa los resultados obtenidos por las otras técnicas.

En la difracción de rayos X los planos atómicos de un sólido cristalino actúan como redes de difracción, de forma que la distribución angular de los máximos de difracción viene dada por la ley de Bragg según la ecuación:

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo al que se obtiene el máximo de intensidad, y n es un número entero que indica el orden de difracción. El patrón de difracción dependerá por tanto de la estructura cristalina del material así como del tamaño de la celda unidad, que son característicos del material y la fase en la que se encuentre, lo que permite su identificación. Además, del análisis del espectro de difracción también pueden detectarse tensiones dentro del material.

Durante el desarrollo de este trabajo se han realizado medidas de difracción en polvo. Esta técnica se usa en muestras policristalinas sin orientaciones preferentes, lo

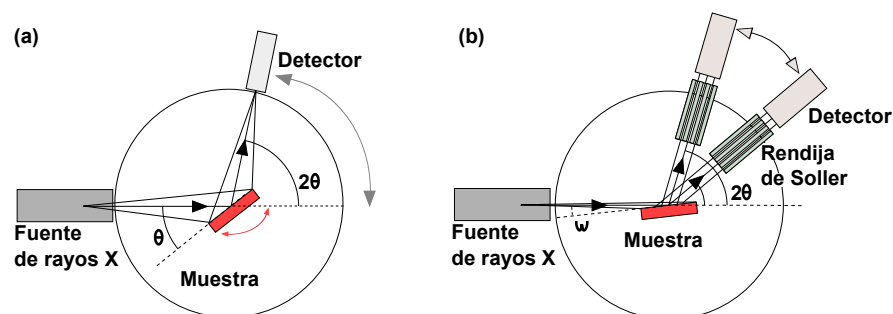


Figura 2.13: Esquema de las configuraciones para difracción en polvo de (a) Bragg-Brentano y (b) incidencia rasante.

que permite observar el mayor número de máximos de difracción con un único barrido en configuración θ - 2θ sobre la muestra (ver figura 2.13). Las medidas de difracción en polvo permiten, además, hacer una estimación del grado de orientación preferente de los cristales (textura), así como de su tamaño. Para realizar las medidas de difracción en polvo se han usado dos geometrías o configuraciones diferentes: la geometría Bragg-Brentano y la geometría de incidencia rasante (GIXRD, Grazing Incidence XRD). En la figura 2.13 se muestra un esquema de ambas configuraciones. En la configuración Bragg-Brentano el barrido se realiza manteniendo fija la fuente de rayos X y girando la muestra un ángulo θ respecto a la trayectoria del haz al mismo tiempo que se desplaza el detector un ángulo 2θ a fin de que fuente, muestra y detector estén siempre en condición de Bragg (figura 2.13a). Esta configuración obtiene la señal difractada de un volumen extenso de la muestra, por lo que no resulta apropiada en aquellos casos en los que las estructuras crecidas no pueden separarse de la pastilla, ya que debido a su reducido tamaño, que oscila entre unas pocas μm y varios cientos de nm, la señal procederá mayoritariamente del volumen de la pastilla y no de las estructuras que crecen en su superficie. Para resolver este problema se usa la geometría de incidencia rasante (figura 2.13b). En este caso se deja la muestra fija formando su superficie un ángulo ω pequeño (típicamente entre 3° y 0.3°) respecto de la fuente, mientras que el detector se mueve a lo largo del ángulo 2θ . Esta configuración es más sensible a las propiedades de la superficie de la muestra, lo que permite estudiar la capa de estructuras crecida sobre la pastilla eliminando en gran medida la contribución del material que queda debajo.

Todas las medidas de difracción se han realizado en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de difracción de la Universidad Complutense de Madrid, usan-

do un difractómetro PANalytical's X'Pert MPD con rayos X de la línea K_α del Cu ($\lambda = 0.154183$ nm).

2.2.8. Microscopio electrónico de transmisión (TEM y HRTEM)

El microscopio electrónico de transmisión usa como sonda electrones acelerados a través de una columna en la que se ha establecido una diferencia de potencial de varios cientos de kV (80 - 300 kV) para estudiar muestras con un grosor máximo de 100 - 200 nm. Al atravesar la muestra, parte del haz de electrones es dispersado elásticamente. Esta señal de e^- difractados puede aprovecharse para obtener imágenes con contraste de difracción con una resolución muy superior a la alcanzable con un microscopio óptico o un SEM. Además, es posible estudiar la estructura cristalina de las muestras a partir de los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, Selected Area Electron Diffraction), que pueden obtenerse, en lugar de la imagen en el espacio real, cambiando la configuración de las lentes magnéticas.

En un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) es posible la observación directa de los planos atómicos si se orienta el cristal a lo largo de un eje de zona con índices de Miller bajos. En estas condiciones, el cambio de fase que sufre la función de onda de los electrones al atravesar la muestra depende del ordenamiento y naturaleza de sus átomos en la dirección de incidencia del haz. Este fenómeno se aprovecha para visualizar, mediante contraste de fase, los planos y columnas atómicas de la muestra. La transformada de Fourier de una imagen de HRTEM contiene información similar a la de un patrón de difracción del mismo área y en ella se pueden visualizar directamente ciertas características de la estructura que no son evidentes de la observación directa de la imagen de HRTEM.

Por último se han realizado también medidas EDS para realizar análisis composicionales de las muestras exploradas.

Todos los resultados de TEM presentados en este trabajo se han obtenido en ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Para las imágenes de contraste de difracción se ha usado un TEM JEOL JEM 2000FX y un TEM JEOL JEM 2100 ambos con un voltaje de operación de 200 kV. Las imágenes de alta resolución han sido obtenidas en un TEM JEOL JEM 3000F a 300 kV. Los patrones de difracción fueron obtenidos tanto en el TEM JEOL JEM 2000FX como en el TEM JEOL JEM 3000F. Por último,

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

las medidas de EDS se realizaron con un detector Oxford INCA en un TEM JEOL JEM 2100.

2.2.9. Medidas para la determinación del módulo de Young

La determinación del módulo de Young de las estructuras obtenidas se ha realizado a partir de medidas tanto en modo dinámico, mediante resonancias mecánicas inducidas por un campo eléctrico en el interior de un SEM, como en modo estático, mediante test de doblado en un AFM. Como se mencionó en la sección 1.4, uno de los objetivos de esta parte del trabajo consiste en la comprobación de la idoneidad de cada método como técnica de caracterización de propiedades mecánicas, por lo que los fundamentos y detalles técnicos específicos de cada modo se detallarán en el capítulo correspondiente (capítulo 5), dejando esta sección para describir el dispositivo experimental usado en cada caso.

Medidas en modo dinámico

Las medidas en modo dinámico se basan en la dependencia de la frecuencia de resonancia mecánica de un objeto con su módulo de Young. A fin de excitar las resonancias mecánicas de las estructuras se han usado dos configuraciones diferentes.

En la primera, esquematizada en la figura 2.14, se fijan las estructuras por uno de sus extremos a un electrodo plano, dejando el otro extremo libre para que oscile, y se introduce el sistema electrodo-estructura dentro del SEM. Mediante un segundo electrodo, colocado frente a la estructura, paralelamente al primero, se aplica un campo eléctrico constante (DC) superpuesto a otro alterno (AC) de frecuencia variable. El campo constante polarizará la estructura, que se verá por tanto atraída por el campo alterno, haciéndola oscilar. La amplitud de oscilación se monitoriza a través de la imagen de SE del SEM, de forma que variando la frecuencia de la fuente AC se puede determinar la frecuencia de resonancia de la estructura como aquella a la que se produzca un máximo en la amplitud de oscilación. La imagen de electrones secundarios permite comprobar de forma directa el modo de oscilación para cada frecuencia de resonancia.

En la segunda configuración se mantienen las estructuras ancladas al sustrato en el que han crecido, y se sitúan entre dos electrodos cilíndricos paralelos, tal y como se muestra en la figura 2.15. El resto del sistema se mantiene idéntico a la configuración de electrodos planoparalelos.

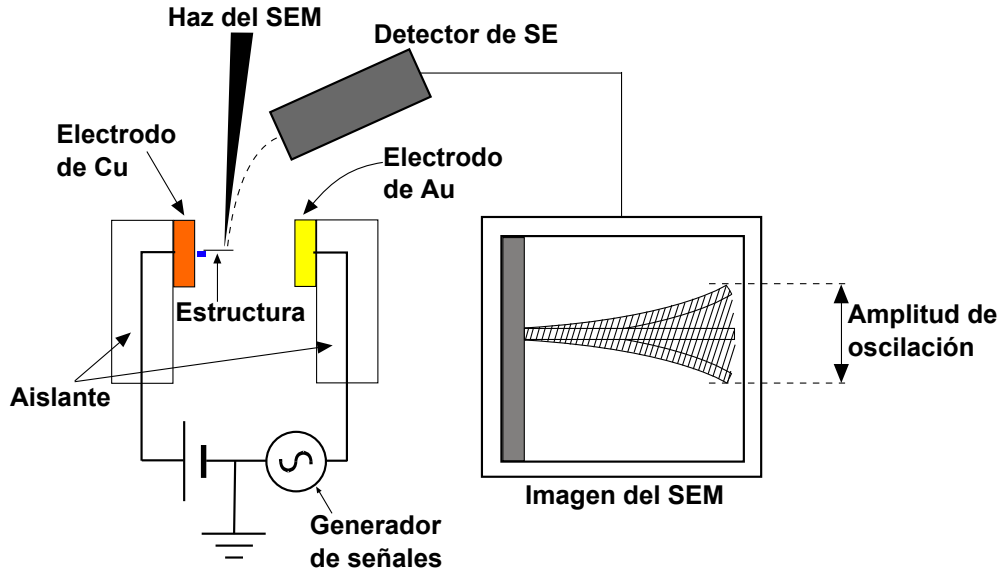


Figura 2.14: Esquema del sistema de electrodos planoparalelos (primera configuración), usado para obtener las medidas de propiedades mecánicas en modo dinámico en el interior de un SEM aplicando un campo eléctrico alterno.

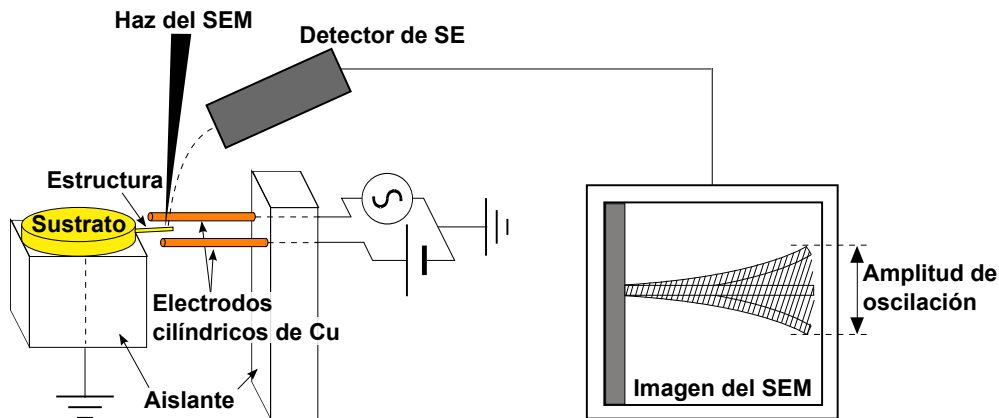


Figura 2.15: Esquema del sistema de electrodos cilíndricos (segunda configuración), usado para obtener las medidas de propiedades mecánicas en modo dinámico en el interior de un SEM aplicando un campo eléctrico alterno.

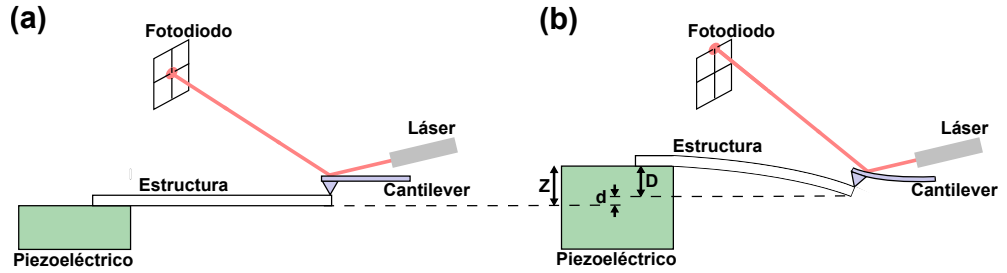


Figura 2.16: Esquema del funcionamiento de un AFM para la obtención de curvas FZ. (a) Antes de elongar el piezoeléctrico la micropalanca no presiona la estructura y por tanto el punto del láser aparece centrado en el fotodiodo. (b) Al aplicar una diferencia de potencial al piezoeléctrico éste se elonga haciendo que la estructura y la palanca se deformen mutuamente. La deflexión de la micropalanca produce desplazamiento del punto del láser sobre el fotodiodo hacia los cuadrantes de la mitad superior.

Para estas medidas se ha usado un SEM FEI Inspect, un Keithley 2400 SourceMeter como fuente de continua, con $V_{DC} = 10 - 70$ V, y un Stanford Research System SR830 DSP Lock-In Amplifier como fuente de alterna, con $V_{AC} = 5$ V.

Medidas en modo estático

Las medidas en modo estático se basan en la dependencia existente entre el módulo elástico de una barra y la deflexión que sufre al ser sometida a un par de fuerzas. Para realizar las medidas de fuerza-desplazamiento, también llamadas medidas o curvas FZ, a escala microscópica se ha hecho uso de un AFM. El AFM mide las fuerzas de interacción entre una punta muy afilada integrada en una micropalanca o cantilever y la muestra. Dichas fuerzas actúan sobre la punta atrayéndola o repeliéndola, lo que causa una deflexión en la palanca que la sujeta. La deflexión se mide mediante un haz láser que tras reflejarse sobre el cantilever incide en un fotodiodo dividido en dos o cuatro cuadrantes. Según la deflexión experimentada por la micropalanca el punto del láser se moverá sobre el fotodiodo de forma que la diferencia entre el voltaje generado por cada cuadrante permitirá conocer cómo y cuánto se ha doblado la micropalanca (ver figura 2.16). La distancia relativa entre muestra y punta es controlada mediante un piezoeléctrico que también puede desplazar la muestra en X e Y .

En nuestro sistema la fuerza de interacción es la fuerza de contacto entre muestra y punta. Al elongar el piezoeléctrico la estructura presiona sobre la punta, doblándose tanto la micropalanca como la estructura. La deflexión d de la palanca se mide con el

2.2 Técnicas de caracterización

fotodiodo y permite calcular el par de fuerzas aplicado. Para ello es necesario calibrar primero la respuesta del sistema, a fin de poder relacionar el valor de voltaje dado por el fotodiodo con la deflexión real de la palanca, para lo cual se ha usado un sustrato de diamante. Debido a su elevada rigidez en comparación con la micropalanca usada, se puede asumir que este sustrato no se deforma durante las curvas FZ, de modo que la deflexión de la palanca es igual a la deformación del piezoeléctrico, que sí se conoce. Esto permite relacionar la deflexión con el voltaje medido del fotodiodo para extraer un factor de conversión. Una vez conocida la deflexión de la palanca es posible relacionarla con la fuerza aplicada a través de su módulo elástico o rigidez k_c , que puede calcularse a partir del espectro de resonancia de la micropalanca y de sus parámetros geométricos (proporcionados por el fabricante), según:

$$\nu_c = 2\pi\beta^2 \sqrt{\frac{k_c}{3\rho_c S_c L_c}} \quad \text{ó} \quad k_c = \frac{12\pi^2 L_c \rho_c S_c \nu_c^2}{\beta^4} \quad (2.5)$$

Donde ν_c es la frecuencia de resonancia de la micropalanca, L_c su longitud, S_c su sección, ρ_c su densidad y β es una constante que depende del modo normal de vibración. La deflexión D del hilo se calcula restando a la elongación Z del piezoeléctrico el valor de la deflexión de la palanca.

Para las medidas en modo estático se ha usado una micropalanca de Si NanoWorld Pointprobe Silicon SPM-Sensor, con una constante elástica de $k_c = 0.17$ N/m, montada en un AFM Cervantes FullMode.

Capítulo 3

Caracterización morfológica y estructural de micro y nanoestructuras de In_2O_3

3.1. Introducción

Este capítulo está dedicado al estudio del crecimiento de micro y nanoestructuras de In_2O_3 a partir de la descomposición térmica de pastillas prensadas de In_2S_3 . La comprensión de los procesos que dan lugar a la formación y desarrollo de distintas estructuras de un material determinado, y cómo éstos pueden ser modificados cambiando las condiciones durante el crecimiento, resulta fundamental a la hora de diseñar e implementar nuevas rutas de crecimiento que den lugar a la producción de cristales del tamaño y morfología deseados.

El capítulo se ha dividido en dos secciones: en la primera que se analiza de forma conjunta el efecto de la temperatura y el flujo de gas de transporte. En la segunda, más corta, se estudia cómo afecta el uso de distintos sustratos en el crecimiento de las estructuras. En la tabla 3.1, extracto de la tabla 2.1, se detallan las muestras tipo estudiadas en esta parte, desglosando cada uno de los parámetros variados.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

Nombre	Temperatura (T) ($^{\circ}\text{C}$)	Flujo de Ar (f) (l/min)	Sustrato	Presión (P) (mbar)
InO1	950	1.4	In_2S_3 /Alúmina	Atmosférica
InO2	950	1.8-2.0	In_2S_3 /Alúmina	Atmosférica
InO3	1000	1.8-2.0	In_2S_3 /Alúmina	Atmosférica
InO4Si	950	1.4	In_2S_3 /Silicio	Atmosférica
InO5Mica	950 (2h)	1.4	In_2S_3 /Mica	Atmosférica

Tabla 3.1: Muestras de In_2O_3 fabricadas a partir de In_2S_3 .

3.2. Influencia de la temperatura y el flujo

En esta sección se estudia la influencia del flujo (f) (muestras InO1 e InO2) y la temperatura (T) (muestras InO2 e InO3) de los tratamientos térmicos en la morfología de las micro y nanoestructuras de In_2O_3 obtenidas a partir de In_2S_3 , manteniendo el resto de condiciones (sustrato y presión durante el crecimiento) fijas. Primero se hace una descripción general de las tres muestras estudiadas, relacionando las diferencias observadas con el parámetro de crecimiento variado en cada caso, para, posteriormente, discutir estos resultados a la luz de algunos de los modelos de crecimiento publicados hasta la fecha en sistemas similares. Debido a que por debajo de los 950°C no se obtuvieron estructuras de ningún tipo, y que a partir de los $1050\text{-}1090^{\circ}\text{C}$ se produce la fusión del In_2S_3 precursor [23, 118], la ventana de crecimiento está limitada a un intervalo de temperaturas de tan sólo 50°C . Del mismo modo, el uso de flujos de Ar fuera del intervalo de $1.4\text{-}2.0$ l/min inhibe el crecimiento.

3.2.1. Muestra InO1: $T = 950^{\circ}\text{C}$, $f = 1.4$ l/min

Como ya se detalló en el capítulo 2, se usó una pastilla de In_2S_3 como material precursor. Tras el tratamiento térmico el color de la pastilla cambia del rojo-naranja, característico del In_2S_3 , al amarillo, y se observa que se ha producido un depósito de material a lo largo de la barquilla sobre la que se encuentra la pastilla precursora, que ha quedado cubierta por una capa también amarilla.

Al inspeccionar la muestra mediante el microscopio electrónico de barrido se observa que se han obtenido fundamentalmente tres tipos distintos de estructuras: microcristales facetados, microbarras prismáticas y nanohilos. Un ejemplo de cada una de estas estructuras puede verse en la figura 3.1. Los microcristales facetados cubren por com-

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

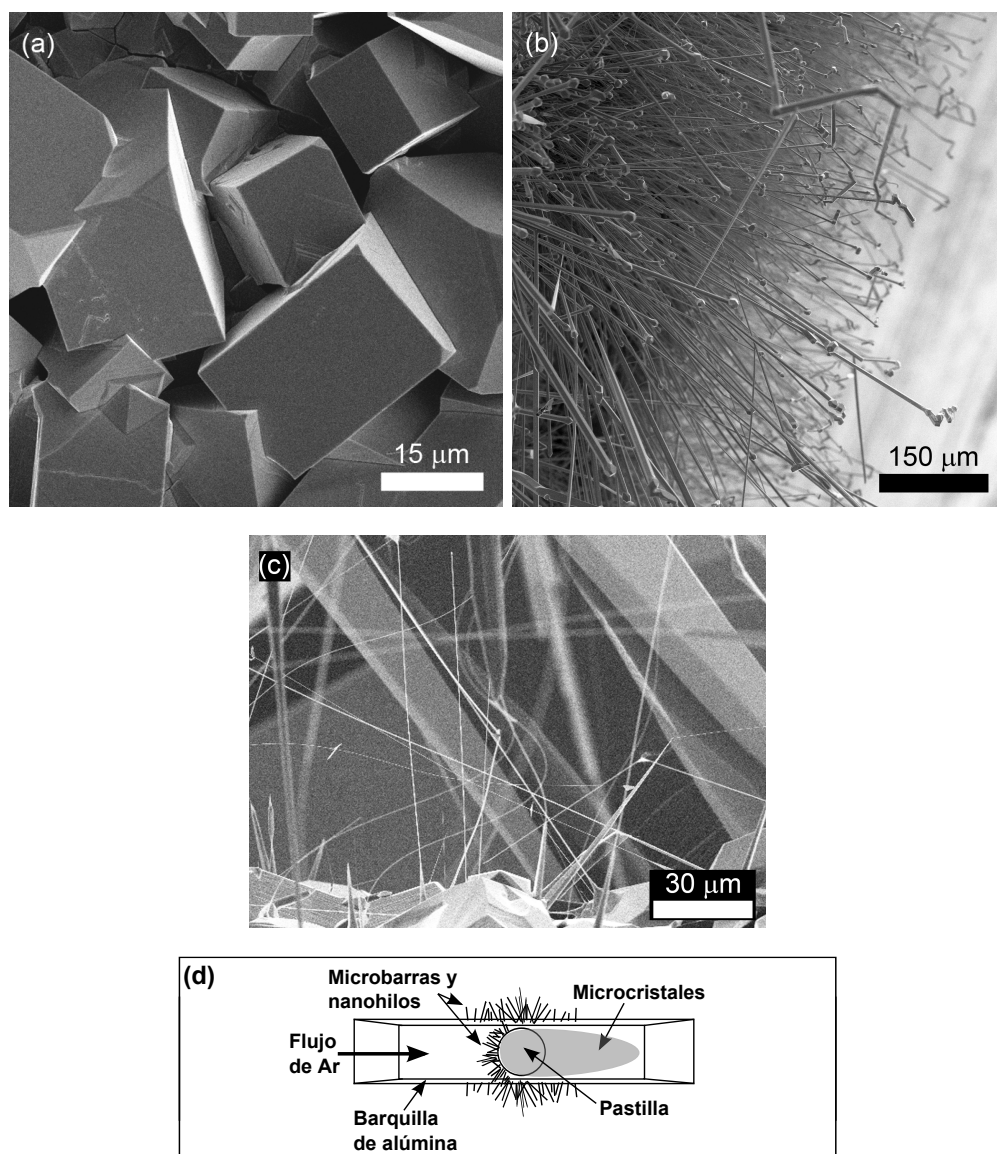


Figura 3.1: Imágenes de SEM con un ejemplo de los tres tipos de estructuras obtenidas en la muestra InO1: (a) Microcristales facetados. (b) Microbarras prismáticas. (c) Nanohilos. En (d) se muestra un esquema con la distribución de las distintas estructuras sobre la barquilla vista desde arriba. La región gris, que abarca la pastilla y parte de la barquilla indica el área en la que se obtienen los microcristales.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

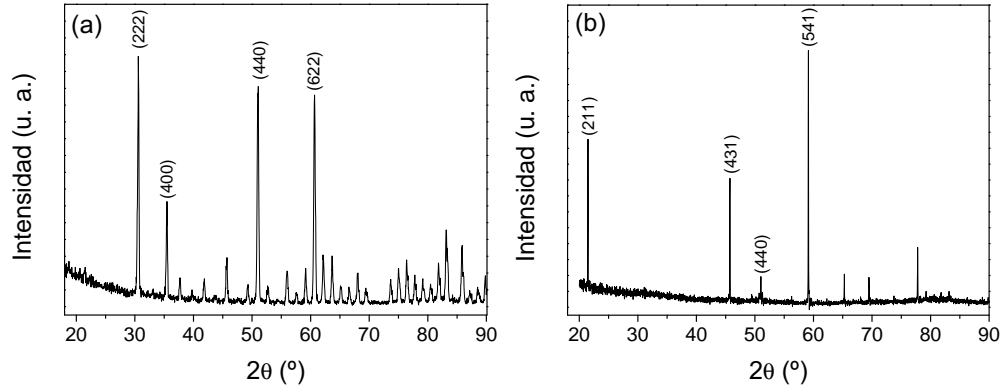


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X de la muestra InO1 medidos directamente sobre la pastilla con los microcristales (a) o sobre las estructuras alargadas tras haberlas separado del sustrato (b). Todos los picos corresponden a la fase bixbita del In_2O_3 , aunque sólo se han etiquetado las reflexiones de mayor intensidad.

pleto la superficie de la pastilla y componen la región de material amarillo depositado sobre la barquilla y la pastilla (ver figura 3.1d), mientras que las microbarras prismáticas y los nanohilos crecen principalmente sobre la barquilla, bien en las caras laterales, bien en la parte superior, en las cercanías de la pastilla, tal y como se muestra en el diagrama de la figura 3.1d.

A fin de estudiar la estructura cristalina de los productos obtenidos se realizaron medidas de XRD en la configuración θ - 2θ (geometría Bragg-Brentano). Para ello se extrajo de la muestra una cierta cantidad de estructuras alargadas, obteniéndose por un lado los patrones de la pastilla sobre la que se encuentran los microcristales (figura 3.2a), y por otro los de las estructuras sueltas (figura 3.2b). La reducida concentración de estructuras alargadas que crecen directamente sobre la pastilla asegura que la información obtenida a partir de sus patrones de difracción procede fundamentalmente de los microcristales, sin contribución apreciable de las microbarras o los nanohilos.

Todos los picos de ambos patrones se han identificado con reflexiones de la fase bixbita del In_2O_3 . No se observan trazas de otras posibles fases de In_2O_3 , ni de In_xO ($x=1, 2$) o In_2S_3 residual, lo que implica que se ha conseguido oxidar completamente el material precursor. Parecen existir diferencias de textura entre los microcristales y las estructuras alargadas sueltas. Las reflexiones predominantes en las pastillas son la (222), la (440) y la (622), con un pico intenso en la (400), que se corresponden con las familias de planos de alta simetría $\{111\}$, $\{110\}$, $\{311\}$ y $\{100\}$ respectivamente. En las

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

microbarras por el contrario los picos predominantes son el (541) y el (211), y con una menor intensidad el (431) y el (440), que corresponden a las familias de planos {541}, {211}, {431} y {110}. El parámetro de red que se obtiene a partir de los patrones es de $a = 10.125 \pm 0.002 \text{ \AA}$ para los microcristales, y de $a = 10.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$ para las estructuras sueltas, en buen acuerdo con el valor habitualmente publicado para el In_2O_3 en la literatura de $a = 10.12 \text{ \AA}$ (JCPDS card 00-006-0416).

Las medidas de microanálisis de rayos X realizadas tanto en los microcristales como en las microbarras no revelan la presencia de otros elementos químicos distintos del O y el In, lo que confirma que las muestras están compuestas por óxido de indio, en buen acuerdo con los resultados de XRD.

A continuación se describe más en detalle cada una de las estructuras obtenidas.

Microcristales

Los microcristales presentan forma piramidal, cúbica o estados intermedios que pueden describirse como cubos o pirámides con los vértices truncados. En la figura 3.3 se muestra un ejemplo de la morfología de los microcristales obtenidos en función de la región de la muestra en la que han crecido. Como puede verse, existe una clara dependencia de la morfología y el tamaño de los microcristales con la región de crecimiento. En las regiones más cercanas a la entrada de flujo se obtienen micropirámides de gran tamaño (50-80 μm de anchura) formadas por cuatro caras triangulares y una base cuadrada o rectangular (figura 3.3a). Las micropirámides obtenidas en regiones más alejadas a la entrada de flujo son de menor tamaño y sus vértices aparecen truncados por caras rectangulares (figura 3.3b), cuyo tamaño relativo respecto a las caras triangulares es mayor cuanto más lejos de la entrada de flujo han crecido. A distancias suficientemente grandes de la entrada de flujo las caras rectangulares dominan en tamaño sobre las triangulares y los cristales se asemejan más a cubos con los vértices truncados (figura 3.3c). En el extremo más alejado a la entrada de flujo los microcristales presentan una forma perfectamente cúbica (figura 3.3d), con tamaños de entre 10 y 15 μm de lado. En la figura 3.3e se muestra un esquema de la evolución de estas morfologías en relación al tamaño relativo de los dos tipos de caras. La densidad de microcristales también depende de la distancia a la entrada de flujo, aumentando desde el extremo más cercano a la entrada, donde se obtienen cristales dispersos, hasta el

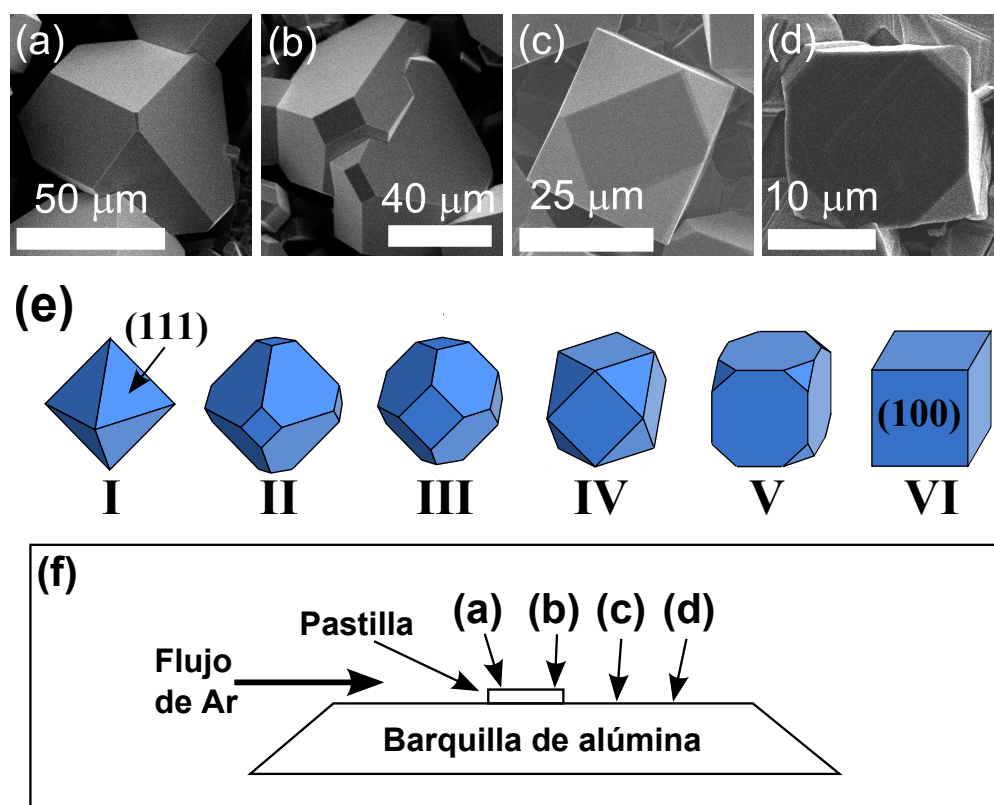


Figura 3.3: (a-d) Imágenes de SEM de las distintas morfologías de microcristales obtenidas en las regiones de la muestra InO1 que se indican en (f). (e) Diagrama esquemático del cambio de morfología de los cristales en función del tamaño relativo de las caras $\{111\}$ y $\{100\}$. (f) Esquema de las distintas regiones de crecimiento de la muestra InO1 (vista lateral).

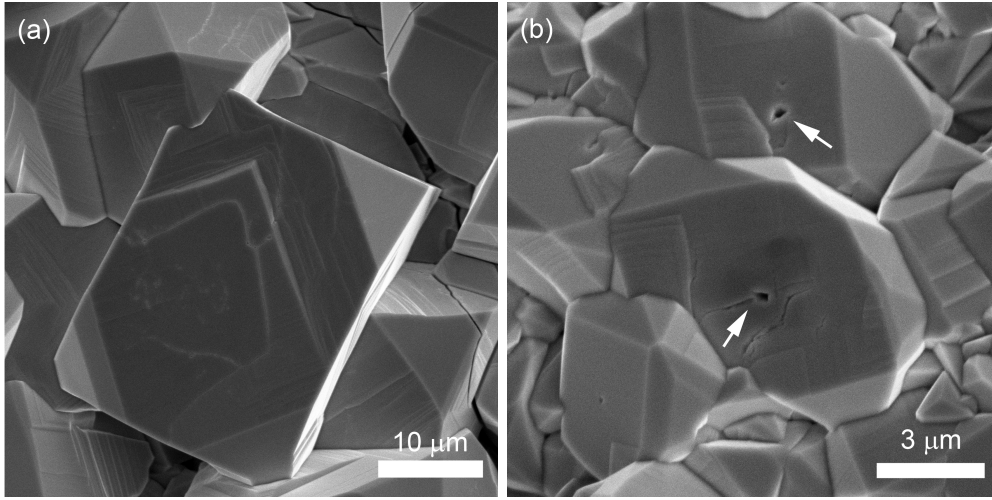


Figura 3.4: Imágenes de SEM de distintos microcristales mostrando: (a) Terrazas en la superficie de una cara $\{100\}$, en contraste con las caras $\{111\}$ que se muestran lisas. (b) Orificios en la superficie de las caras $\{100\}$ de dos cristales (marcados con flechas blancas).

extremo opuesto, donde los microcristales se distribuyen de forma continua sobre el sustrato.

Las pirámides son en realidad octaedros cuya mitad inferior no se ha desarrollado completamente o ha quedado oculta por cristales adyacentes. La orientación cristalográfica de las caras triangulares de pirámides [119] y octaedros [68, 120, 121] de In_2O_3 se ha identificado en múltiples trabajos mediante técnicas de HRTEM y SAED con la familia de planos $\{111\}$, mientras que la de las caras cuadradas en cubos de In_2O_3 se ha atribuido a planos $\{100\}$ [122, 123]. Estas orientaciones concuerdan con la textura observada en los patrones de difracción obtenidos en la pastilla. Las pirámides y cubos truncados están formados, por tanto, por una combinación de caras $\{111\}$ y $\{100\}$.

La superficie de las caras $\{111\}$ de los microcristales aparecen siempre completamente lisas, sin rugosidades apreciables dentro del límite de resolución del SEM, con independencia del tamaño o morfología concreta del cristal en el que aparecen. Por el contrario, las caras $\{100\}$ habitualmente muestran superficies formadas por terrazas rectangulares cuyos escalones submicrométricos forman un ángulo de 45° respecto a los lados de dichas caras (figura 3.4a). En ellas también se observa, en ocasiones, la aparición de orificios facetados cerca del centro de las mismas (figura 3.4b)

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

Microbarras

Las microbarras presentan longitudes que oscilan típicamente entre los cientos de micras y el milímetro, y grosores comprendidos entre la micra y las decenas de micras. Sus caras son lisas y están bien formadas. En la figura 3.5 se muestra un detalle de las distintas morfologías de las microbarras obtenidas. La mayoría de estas estructuras presentan simetría de orden 6 a lo largo de su eje principal, con secciones transversales hexagonales tanto regulares (figura 3.5a) como irregulares (figura 3.5b), o en menor medida, orden 4, con sección rectangular (figura 3.5c). Mientras que las microbarras con sección hexagonal pueden encontrarse en todas las regiones de crecimiento de estructuras alargadas, las microbarras con sección rectangular aparecen de forma preferencial en las regiones más cercanas a la entrada de flujo. También se observan otros órdenes de simetría, como microbarras de sección triangular (simetría de orden 3) o sin orden de simetría aparente (figuras 3.5d y 3.5e respectivamente). Las caras no consecutivas de las microbarras parecen presentar siempre anchuras similares, formando dos conjuntos de caras parecidas entre si, que llamaremos caras “a” y “b”. La anchura relativa de dichas caras define la geometría final de las microbarras, tal y como se muestra en la figura 3.5f. Es interesante notar que mientras que las estructuras con sección hexagonal generalmente presentan caras totalmente lisas, las microbarras con sección rectangular muestran escalones en su superficie que suelen formar un ángulo respecto a la dirección de crecimiento de aproximadamente 45° ó 90° , tal y como se puede apreciar en la figura 3.6.

Los trabajos previos realizados por otros grupos mostraron, a partir de medidas de SAED y HRTEM, que la dirección de crecimiento de las micro y nanoestructuras alargadas de In_2O_3 con sección rectangular es la $\langle 100 \rangle$, independientemente del método de fabricación usado [120, 124-129]. La orientación de las caras, por el contrario, no ha sido tan extensamente estudiada. Hao y col. [120] y Lao y col. [129] determinaron la orientación de las caras de sus nanohilos de sección rectangular mediante medidas de SAED, identificándola en ambos casos como la $\{100\}$. Medidas similares realizadas sobre nanocintas de In_2O_3 arrojaron idénticos resultados [130, 131]. Sin embargo, las medidas de EBSD realizadas en las microbarras de sección rectangular obtenidas aquí revelan que sus caras están orientadas según los planos cristalinos $\{110\}$. En la figura 3.7a se muestra un ejemplo de un patrón de EBSD obtenido en una de estas microbarras. La figura de polos que se deriva de dicho patrón (figura 3.7b) se ajusta perfectamente a

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

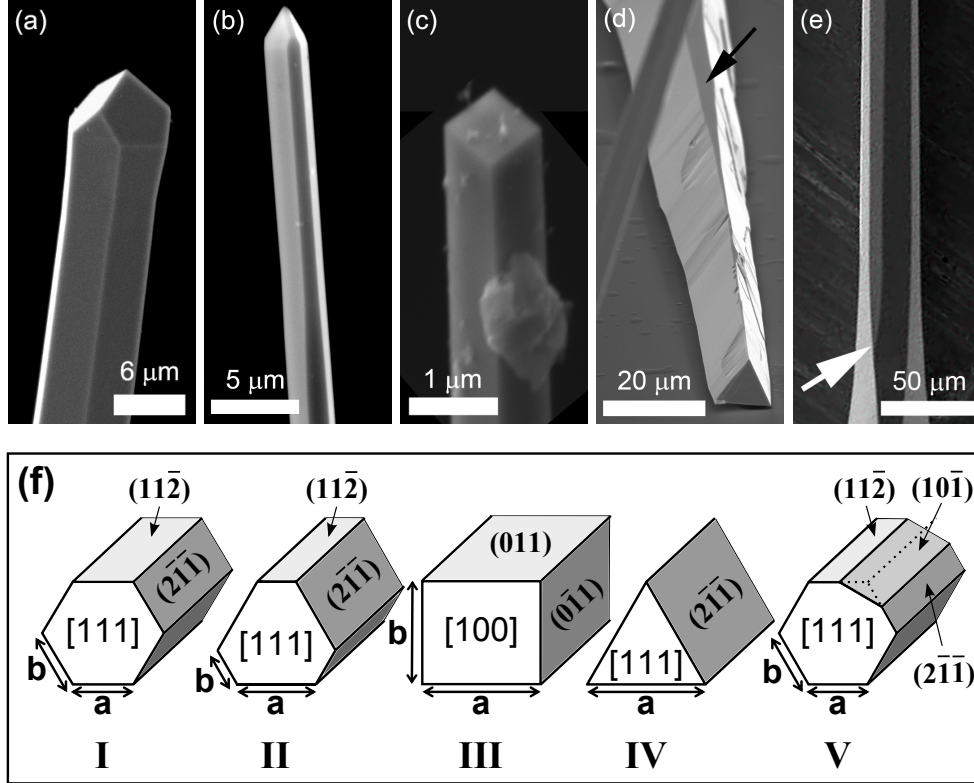


Figura 3.5: (a-e) Imágenes de SEM de microbarras con sección hexagonal regular e irregular (triángulo truncado), rectangular, triangular y poligonal irregular, respectivamente. La flecha negra en (d) marca el punto en que cambia la sección de la estructura de hexagonal a triangular debido a la desaparición de uno de los dos conjuntos de caras. La flecha blanca en (e) muestra el punto en el que aparece una nueva cara que modifica la sección transversal de la barra, que pasa de hexagonal a poligonal irregular. (f) Esquema de las posibles secciones transversales de las microbarras, en función de la dirección de crecimiento y la anchura relativa de sus caras a y b .

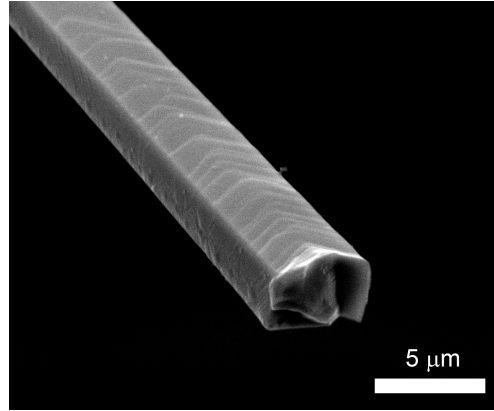


Figura 3.6: Imagen de SEM de una microbarra de sección rectangular que presenta escalones sobre la superficie de sus caras.

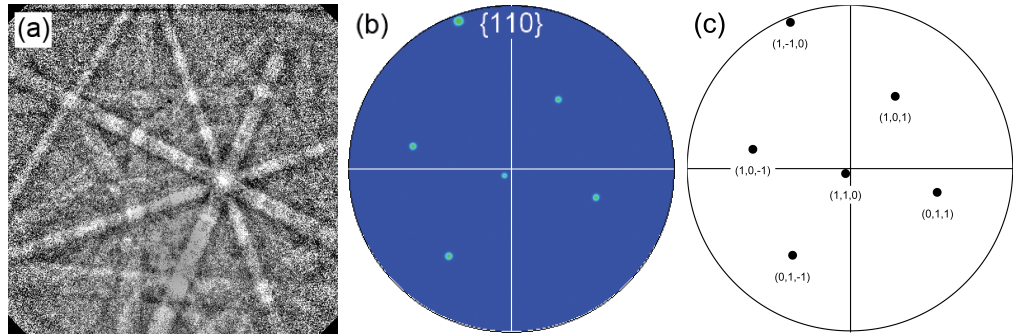


Figura 3.7: (a) Patrón de EBSD representativo de las microbarras con sección rectangular. (b) Figura de polos de la familia de planos $\{110\}$, obtenida a partir del patrón de EBSD mostrado en (a). (c) Figura de polos simulada a partir de la estructura bixbita del In_2O_3 mediante el programa CaRIne v3.1, orientado según el eje de zona $[110]$ con una desorientación de $\sim 3-4^\circ$.

la simulada mediante el programa CaRIne v3.1 para la fase bixbita del In_2O_3 , usando como eje de zona la dirección $[110]$ con una desorientación de aproximadamente $3 - 4^\circ$ (figura 3.7c), lo que indica que la orientación de la cara estudiada es, efectivamente, la $\{110\}$.

En el caso de las microbarras de sección hexagonal se han publicado dos posibles direcciones de crecimiento; la $\langle 111 \rangle$ y la $\langle 110 \rangle$, cada una de las cuales da lugar a morfologías ligeramente distintas entre sí [128, 129]. Cuando las microbarras crecen a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, las caras se orientan según la familia de planos cristalinos $\{121\}$, formando un ángulo de 120° entre sí, lo que da lugar a secciones hexagonales

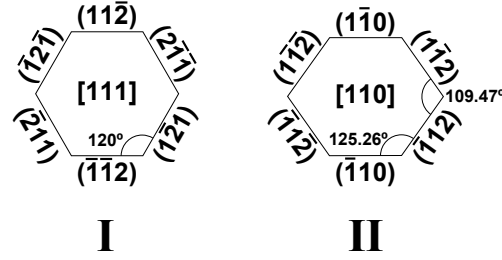


Figura 3.8: Diagrama esquemático de las orientaciones de las caras de las microbarras de sección hexagonal en función de sus dos posibles direcciones de crecimiento y la diferencia entre sus morfologías.

perfectamente regulares, cuando las caras tienen la misma anchura (diagrama I de la figura 3.8). Por el contrario, cuando la dirección de crecimiento es la $[110]$, las caras que definen la sección transversal de las barras están orientadas según los planos $\pm(1\bar{1}2)$, $\pm(1\bar{1}\bar{2})$ y $\pm(1\bar{1}0)$. El ángulo entre los planos $\{121\}$ y los $\{110\}$ es de 109.47° , mientras que los planos $\{121\}$ consecutivos forman ángulos de 125.26° , originando secciones transversales en forma de hexágono irregular, tal como se esquematiza en el diagrama II de la figura 3.8.

Debido a la necesidad de depositar las estructuras sobre un sustrato para realizar las medidas de EBSD, no es posible estudiar la orientación de todas las caras de cada microestructura a la vez, sin embargo, dado que siempre quedan visibles tres de las caras, si la dirección de crecimiento es la $\langle 110 \rangle$, al menos una de ellas debe corresponder a los planos $\{110\}$. En la figura 3.9a se muestra un patrón de EBSD característico obtenido en una de las estructuras de sección hexagonal. De la comparación de la figura de polos generada con el programa QUANTAX CrystAlign a partir del patrón de EBSD (figura 3.9b) y la simulada con el programa CaRIne v3.1 para la estructura bixbita del In_2O_3 (figura 3.9c) se comprueba que la orientación de la cara corresponde a la familia de planos $\{121\}$. La misma figura de polos se reproduce en todos los patrones de EBSD obtenidos en estructuras de sección hexagonal (tanto regular como irregular), con independencia de la cara explorada, lo que implica que todas ellas crecen según la dirección $\langle 111 \rangle$, con sus caras formando ángulos de 120° entre sí. Estos resultados concuerdan con las medidas de XRD realizadas sobre estructuras separadas del sustrato, en las que se observó una marcada textura con un pico intenso correspondiente a la reflexión (211) , que no aparecía en los patrones obtenidos directamente sobre las pastillas.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

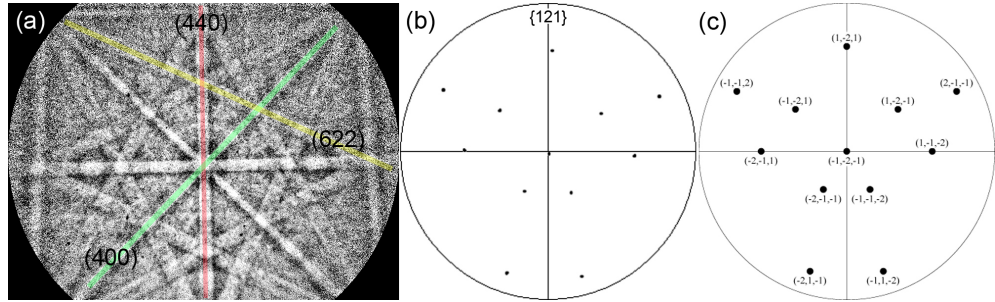


Figura 3.9: (a) Patrón de EBSD representativo de las microbarras con sección hexagonal. (b) Figura de polos obtenida a partir del patrón de EBSD mostrado en (a), representando los planos de la familia $\{121\}$. (c) Figura de polos simulada a partir de la estructura bixbita del In_2O_3 mediante el programa CaRIne v3.1, orientado según el eje de zona $[112]$.

El grosor de las microbarras tiende a aumentar desde la base hasta la punta. Al examinar la base se observa que la mayoría de ellas emergen directamente de cristales de mayor tamaño, como se observa en la figura 3.10a, o surgen de la intersección de dos cristales, tal y como se aprecia en la figura 3.10b. En la figura 3.10a se observa, además, que los cristales de origen presentan terrazas rectangulares centradas justo en el punto de emergencia de las microbarras.

La mayor parte de las microbarras acaban en un cristal facetado cuya forma depende de la dirección de crecimiento de la estructura. Las barras de sección rectangular, cuya dirección de crecimiento es la $\langle 100 \rangle$, pueden acabar en una micropirámide parecida a las que se observan creciendo directamente sobre el sustrato (figura 3.11a), con los lados de la base alineados con las caras de la barra. Las medidas de SAED y HRTEM realizadas en otros trabajos sobre estructuras similares demostraron que la dirección de crecimiento de la pirámide es siempre la misma que la de la microbarra, y que la intercara entre ambas no contiene defectos extensos [7, 124, 127, 132]. Teniendo esto en cuenta, la única orientación posible para las caras de las pirámides con bajos índices de Miller es la familia de planos $\{111\}$ (figura 3.11b). Esta orientación estaría de acuerdo con la descrita para las micropirámides obtenidas directamente sobre el sustrato.

Las microbarras con sección hexagonal, que crecen a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, presentan microcristales facetados aparentemente más complejos en la punta, cuya forma depende de su nivel de desarrollo (figura 3.12). Atendiendo a la orientación de las caras es posible deducir los planos cristalinos que las forman y que se corresponden con las familias de planos $\{100\}$ y $\{111\}$, tal y como se muestra en la figura 3.12b. Como

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

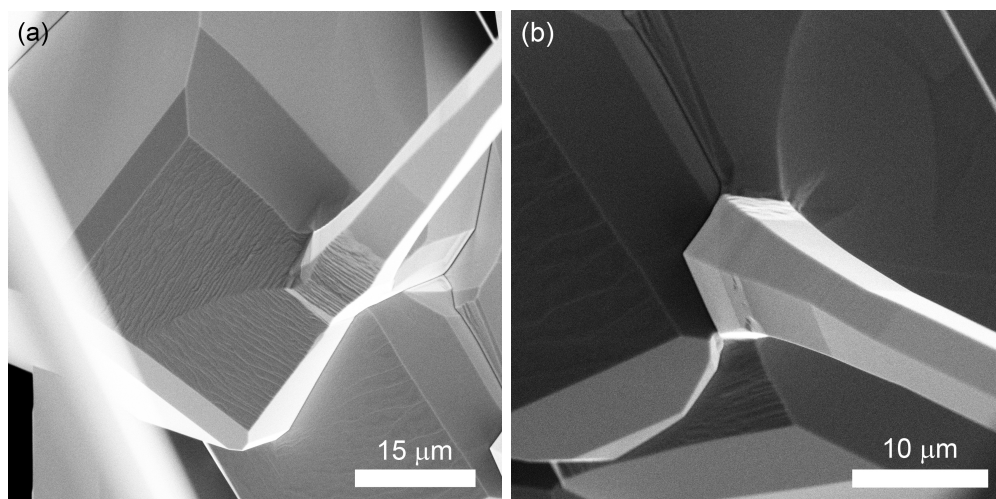


Figura 3.10: (a) Imagen de SEM de la base de una microbarra que emerge de un microcristal del sustrato. La superficie del microcristal presenta terrazas escalonadas apiladas concéntricamente en torno a la microbarra. (b) Imagen de SEM de la base de una microbarra que surge de la frontera de dos cristales.

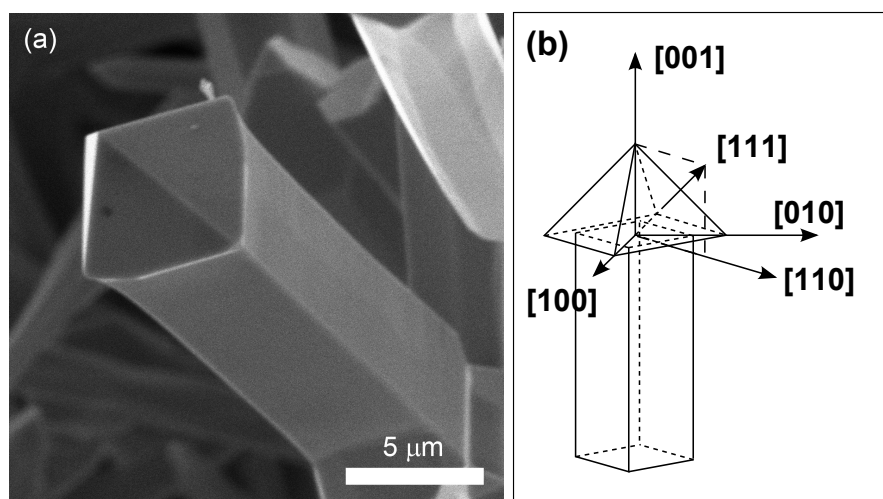


Figura 3.11: (a) Imagen de SEM de una microbarra de sección rectangular acabada en una punta piramidal. (b) Esquema con la orientación de sus caras.

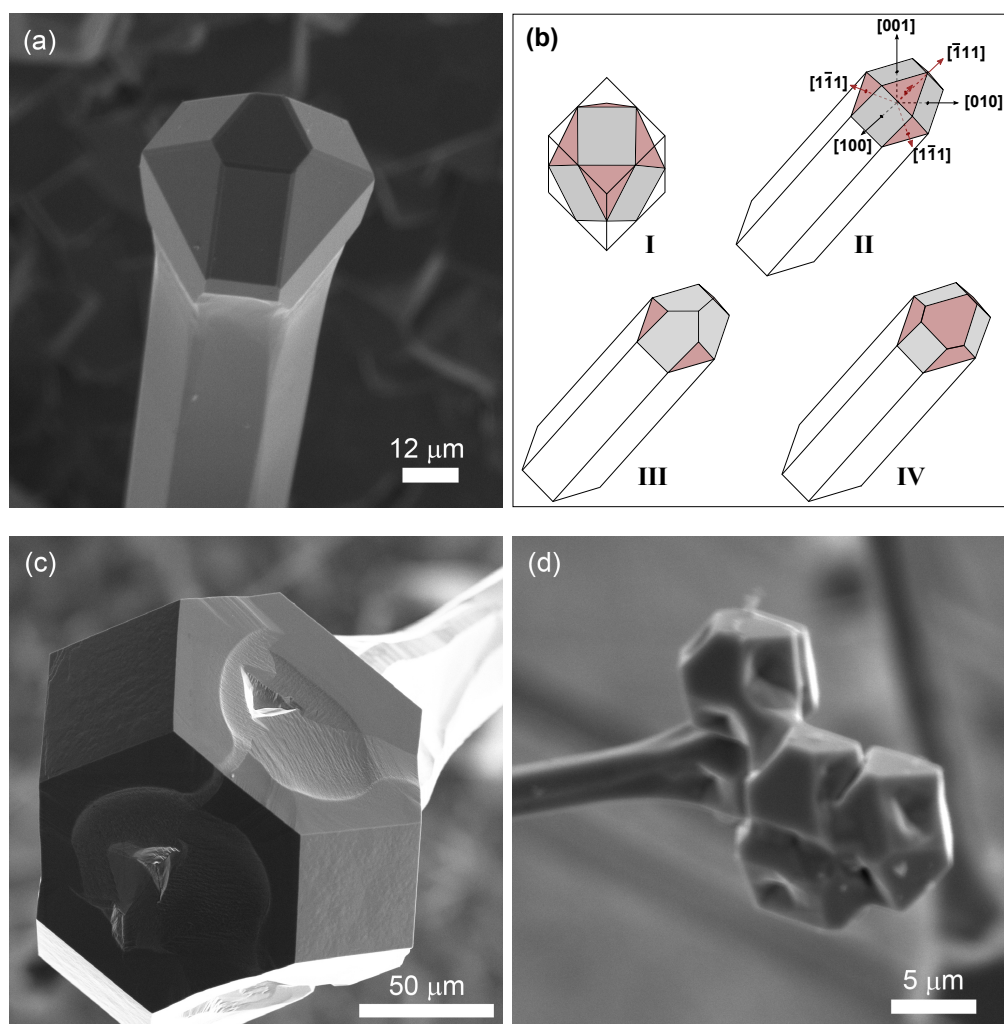


Figura 3.12: (a) Imagen de SEM de una microbarra de sección hexagonal acabada en un microcristal facetado. (b) Esquema de las direcciones cristalográficas de las caras del microcristal en función de su grado de desarrollo, y su construcción a partir de un cubo con los vértices truncados. (c y d) Ejemplos de microbarras cuyos microcristals presenta caras $\{111\}$ o $\{100\}$ sin terminar y orificios facetados en el centro.

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

puede verse en el diagrama I de la figura 3.12b, estos cristales presentan similitudes con los cubos de vértices truncados que se obtenían sobre el sustrato (comparar con el diagrama IV de la figura 3.3e). En este caso, los cubos truncados están orientados sobre su diagonal (dirección $[111]$, coincidente con la de crecimiento de las barras). Los diagramas II-IV muestran un esquema de los microcristales y la orientación de sus caras en función de su nivel de desarrollo.

En ocasiones los microcristales presentan caras rugosas y sin terminar como las que se muestran en las figuras 3.12c y 3.12d. Cuando esto sucede, sólo uno de los dos grupos de caras presentan rugosidades, de forma que cuando las caras cuadradas $\{100\}$ están bien formadas, las $\{111\}$ presentan superficies cóncavas rugosas, con orificios facetados triangulares en el centro, mientras que si son las caras $\{111\}$ las que están bien definidas, entonces son las $\{100\}$ las que presentan rugosidades y orificios facetados cuadrados. Estos orificios se conocen como “agujeros de alfiler” o “pinholes”, y se han asociado habitualmente a la emergencia de dislocaciones en la superficie [7, 126, 133-135].

También se observa que muchas de las microbarras de sección hexagonal presentan cambios abruptos en la dirección de crecimiento, lo que da lugar a la formación de codos, tal y como se aprecia en la figura 3.13a. La formación de codos suele atribuirse a la aparición de una frontera de macla entre los dos brazos [136]. Tras depositar varias de estas estructuras sobre una superficie plana se midió el ángulo del codo, que resultó ser en todos los casos próximo a los valores de 70.5° y 109.5° correspondientes a los ángulos que forman las distintas direcciones de la familia $\langle 111 \rangle$. Esto confirma nuevamente que la dirección de crecimiento de las estructuras de sección hexagonal es, efectivamente, la $\langle 111 \rangle$, y apoya la hipótesis de la formación de maclas como las responsables de la aparición de codos. En algunas ocasiones estos cambios llevan asociados una rotación en la red cristalina, tal como se observa en la figura 3.13b.

Algunas microbarras muestran una transición en la forma de su sección, que pasa de hexagonal a rectangular, o viceversa (figura 3.13c). Esta transición va acompañada por un cambio en la dirección de crecimiento entre la $[111]$, propia de las estructuras de sección hexagonal y la $[100]$ correspondiente a las de sección rectangular. Esta transición puede darse de forma brusca, tal y como se observa en la figura 3.13c, con la formación de nuevas caras en la frontera entre ambas secciones, o de forma suave (figura 3.13d), curvando la estructura a lo largo de una o dos micras para adaptar la nueva dirección de crecimiento.

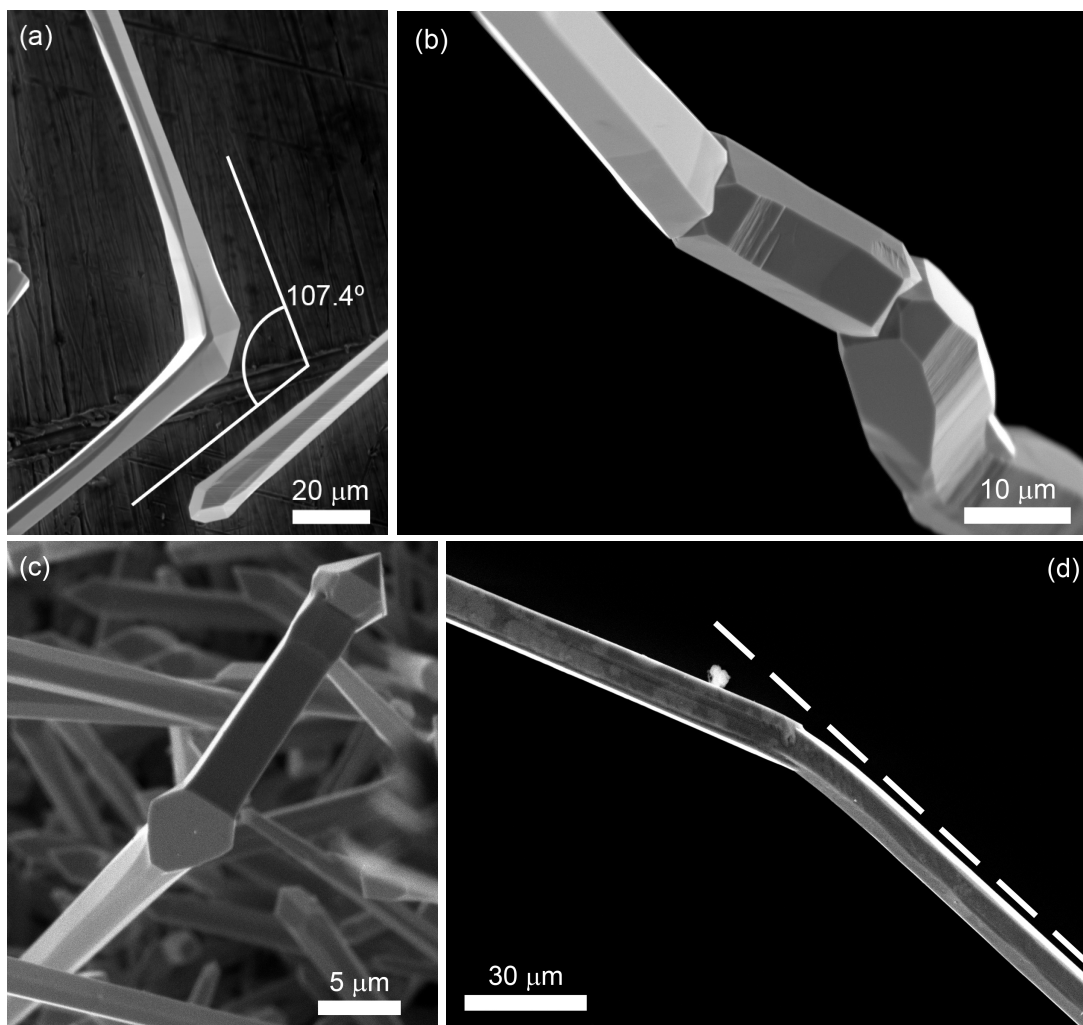


Figura 3.13: Imágenes de SEM de: (a) Microbarra de sección hexagonal con un cambio abrupto en la dirección de crecimiento. (b) Microbarra con torsiones en la orientación de sus caras asociadas a cambios en su dirección de crecimiento. (c y d) Microbarras con un cambio de sección transversal, que pasa de hexagonal a rectangular, ligado a un cambio en la dirección de crecimiento. La línea discontinua en (d) evidencia el cambio suave en la dirección de crecimiento en esta estructura, en contraste con la observada en (c).

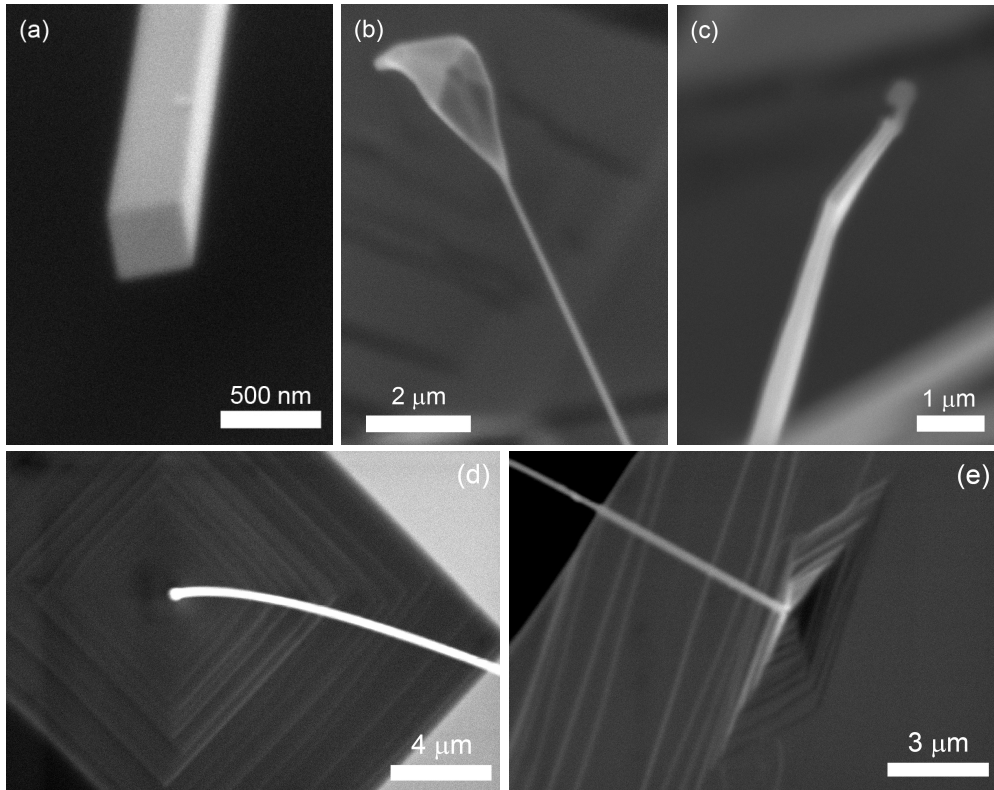


Figura 3.14: Imágenes de SEM de distintos nanohilos con: (a) sección transversal rectangular, (b) un microcristal facetado en la punta y (c) un codo. (d y e) Vista frontal y lateral de terrazas concéntricas agrupadas en torno a la base de sendos nanohilos.

Nanohilos

Además de las microbarras y los microcristales, se observa la presencia de nanohilos, que suelen crecer en las mismas regiones que las microbarras. Presentan secciones que oscilan entre los 100-300 nm, típicamente 200-250 nm, y longitudes que alcanzan los cientos de micras. A excepción de los nanohilos más gruesos, como el que se muestra en la figura 3.14a, en general no pueden distinguirse caras estas estructuras en el SEM, dando la impresión de ser cilíndricas. Los nanohilos y las microbarras presentan algunas similitudes, como la presencia un cristal facetado en la punta de algunos de ellos (figura 3.14b), cambios bruscos en su dirección de crecimiento (figura 3.14c) o terrazas en la superficie de los microcristales de los que emergen, agrupadas concéntricamente en torno a la base de los nanohilos (figuras 3.14d y 3.14e).

En algunos casos se observa un crecimiento intercalado de nanohilos y microbarras

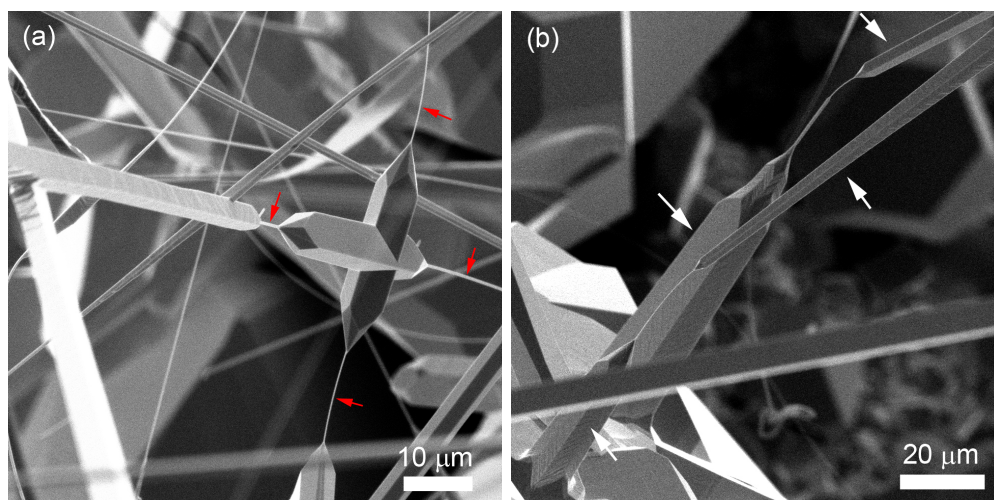


Figura 3.15: Imágenes de SEM de distintas estructuras que muestran un crecimiento intercalado de secciones de tamaño micrométrico con otras de tamaño nanométrico. El grosor de las distintas secciones nanométricas se mantiene constante a lo largo de las estructuras (flechas rojas en (a)), mientras que el de las micrométricas sí que cambia (flechas blancas en (b)).

que forman estructuras más complejas, tal y como puede verse en las figuras 3.15a y 3.15b. En estos casos las distintas regiones de sección nanométrica presentan todas aproximadamente el mismo grosor a lo largo de la estructura (figura 3.15a), mientras que las regiones micrométricas, en cambio, suelen cambiar de grosor de una región a otra (figura 3.15b).

3.2.2. Muestra InO_2 : $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $f = 1.8\text{-}2.0\text{ l/min}$

Al aumentar el flujo durante el tratamiento de 1.4 a 1.8-2.0 l/min, manteniendo el resto de parámetros constantes, se observa que la pastilla obtenida tras el mismo presenta un color rojo-anaranjado, similar al del In_2S_3 de partida, y que no se ha producido deposición de material sobre la barquilla, al contrario de lo que sucedía en la muestra InO_1 . A simple vista pueden verse algunas estructuras complejas de gran tamaño creciendo directamente sobre la pastilla.

Aunque el color de la pastilla parece sugerir que no se ha logrado oxidar el material

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

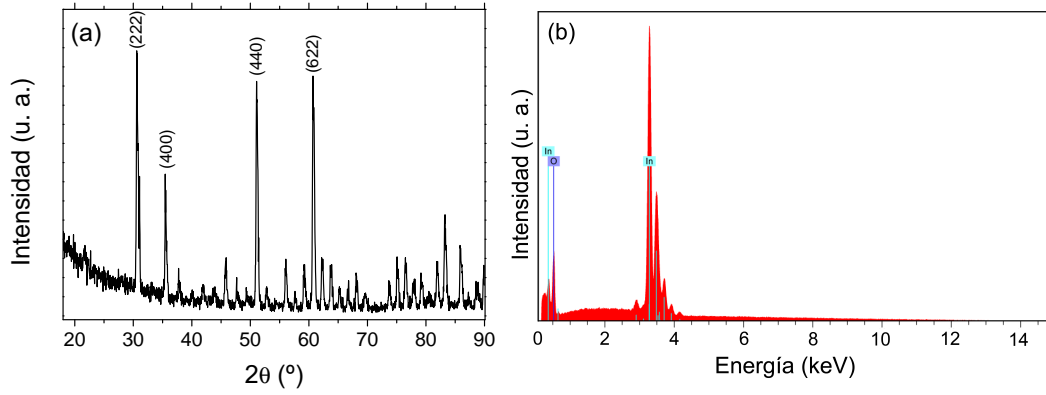


Figura 3.16: (a) Patrón de XRD obtenido sobre la pastilla de la muestra InO2. Todos los picos corresponden a la fase bixbita del In_2O_3 , aunque sólo se han etiquetado las reflexiones de mayor intensidad. (b) Espectro representativo de EDS de la superficie de la muestra InO2.

precursor, las medidas de XRD revelan que todos los picos de difracción se corresponden a la fase bixbita del In_2O_3 , con una textura muy similar a la que se observaba en la muestra InO1 (ver figura 3.16a). Las imágenes de SEM y los espectros de EDS obtenidos en la sección transversal de la pastilla tras cortarla por la mitad, demostraron que en esta ocasión la oxidación de la pastilla sólo se produjo en la región superficial de la misma, hasta una profundidad de 30-80 μm . Esta capa de In_2O_3 , responsable de la señal de XRD observada, es lo suficientemente delgada como para dejar ver el In_2S_3 sin oxidar que queda debajo, lo que da lugar al tono rojo-anaranjado de la pastilla. Los espectros de EDS obtenidos en la superficie oxidada no muestran trazas de S, igual que sucedía en la muestra InO1 (figura 3.16b).

La superficie de la pastilla está cubierta en su totalidad por cristales parecidos a los de la muestra InO1, con una distribución similar en sus morfologías, es decir, pirámides cerca de la entrada de flujo y cubos cerca de la salida, pero constreñida a la longitud de la pastilla. El tamaño promedio de estos cristales, cuya anchura ronda las 5 μm , es inferior al de los estudiados en la muestra InO1. También se observan microbarras y nanohilos dispersos a lo largo de los bordes de la pastilla, pero en una proporción considerablemente menor en comparación con las que se obtenían en la muestra InO1. Las características de ambos tipos de estructuras son muy similares a las descritas en la muestra InO1, aunque el tamaño de las microbarras es menor en la muestra InO2. Algunas de las microbarras de mayor tamaño muestran crecimientos secundarios, bien

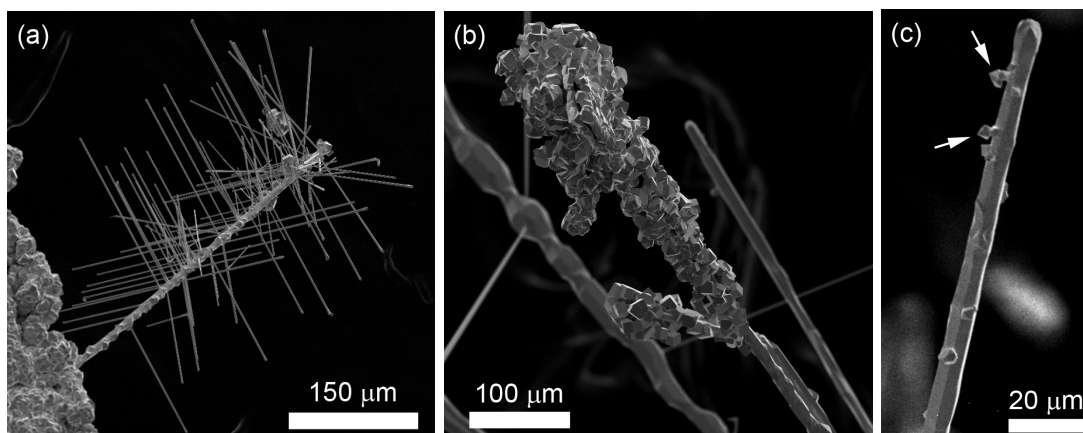


Figura 3.17: Imágenes de SEM de microestructuras ramificadas en forma de antena (a) y microbarras con crecimientos secundarios en forma de microcristales cúbicos (b) características de la muestra InO2. En (c) se muestra una de estas estructuras en un estadio temprano de formación en la que pueden verse microcristales que emergen de la superficie conectados, en algunas ocasiones (flechas blancas) por pequeños apéndices.

en forma de microbarras más pequeñas que emergen formando un cierto ángulo respecto a la barra principal (figura 3.17a), bien en forma de microcristales cúbicos u octaédricos (figura 3.17b). Este tipo de estructuras jerárquicas no aparecía en la muestra InO1. En la figura 3.17c se puede ver la imagen de SEM de una estructura jerárquica en un estadio temprano de formación. Sobre su superficie puede observarse la presencia de cristales micrométricos, algunos de los cuales (marcados con una flecha blanca) parecen desarrollar un apéndice que los une al tronco principal.

3.2.3. Muestra InO3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 1.8\text{-}2.0\text{ l/min}$

Al aumentar la temperatura hasta los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo el flujo usado en la muestra InO2, se observa que la pastilla, tras el tratamiento, ha adelgazado visiblemente, particularmente por el centro, y se ha oxidado completamente, adquiriendo un color amarillo similar al de la muestra InO1. Las medidas de XRD y EDS, cuyos patrones y espectros respectivamente se asemejan a los mostrados en las muestras InO1 e InO2, corroboran la correcta oxidación del material. La cantidad de material depositado sobre la barquilla en este tratamiento es mayor que en la muestra InO2, aunque sigue sin ser tan alto como en la InO1. No se aprecian estructuras a simple vista, ni sobre la barquilla ni sobre la pastilla.

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

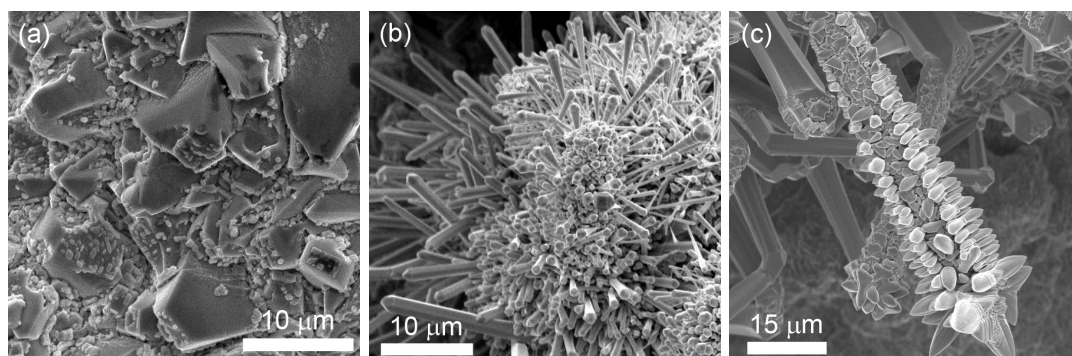


Figura 3.18: Imágenes de SEM de distintas estructuras características de la muestra InO3: (a) cristallitos submicrométricos obtenidos sobre la superficie de los microcristales, (b) un grupo denso de microbarras, y (c) una estructura jerárquica con un crecimiento secundario de microcristales alargados.

Al inspeccionar la pastilla mediante el SEM se observa la presencia de estructuras similares a las ya obtenidas en el tratamiento a menor temperatura (muestra InO2), pero con algunas diferencias fundamentales. En general, las estructuras son de menor tamaño, y sus caras están peor definidas, presentando bordes redondeados en lugar de aristas afiladas. Los microcristales no superan las 10 μm de anchura y en algunas regiones aparecen cubiertos de cristallitos submicrométricos como los de la figura 3.18a. Las microbarras no alcanzan las 100 μm de longitud, y sus grosores son inferiores a las 10 μm . Su crecimiento se produce preferentemente en los bordes de la pastilla, donde la densidad de estructuras alargadas es mayor que la observada en las otras dos muestras (figura 3.18b). Las estructuras jerárquicas que se observan sobre la muestra InO3 tienen longitudes comparables a las de las microbarras, aunque presentan grosores algo mayores, típicamente de 20-30 μm . La mayoría de ellas presenta microcristales secundarios que en algunos casos adquieren formas alargadas que parecen tender hacia el desarrollo de microbarras, como sucede en la estructura de la figura 3.18c.

En esta muestra se observa, además, la aparición de estructuras alargadas con diámetros del orden de los 200-250 nm y longitudes de entre 1 y 2 micras, que llamaremos nanobarras (figura 3.19a), para distinguirlos de los nanohilos obtenidos en las muestras InO1 y 2, mucho más largos. Estas estructuras aparecen formando racimos muy densos como los que se observan en la figura 3.19b.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

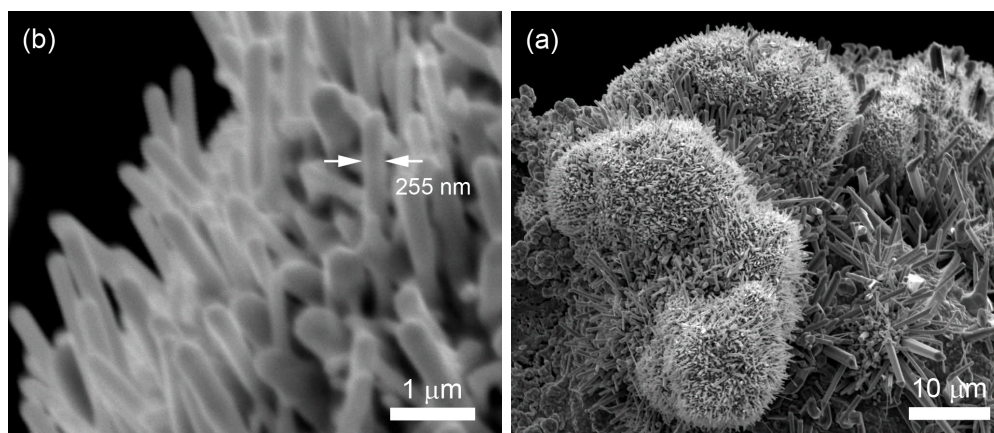


Figura 3.19: (a y b) Imágenes de SEM de las nanobarras obtenidas a altos y bajos aumentos respectivamente.

3.2.4. Discusión de los resultados y mecanismo de crecimiento

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en las secciones anteriores, los efectos de la temperatura y el flujo pueden sintetizarse, en términos generales, en las siguientes afirmaciones:

1. El aumento de flujo produce como resultado:
 - Una oxidación menos eficiente de la pastilla precursora.
 - Una baja deposición de material sobre la barquilla.
 - Disminuye considerablemente la densidad de estructuras alargadas obtenidas.
 - Se favorece la aparición de estructuras jerárquicas.
2. El aumento de temperatura produce como resultado:
 - Una evaporación/oxidación más eficiente de la muestra.
 - Un incremento en la densidad de estructuras obtenidas.
 - Una disminución generalizada del tamaño de las mismas.

El crecimiento cristalino está gobernado por la cinética de los procesos que tienen lugar durante el mismo, los cuales dependen principalmente de la temperatura y la sobresaturación del sistema, aunque otros factores, como la difusividad de las distintas

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

especies o la energía superficial del cristal, pueden ser también determinantes [137-139]. En las muestras que aquí se describen la sobresaturación depende en gran medida del ritmo de descomposición y oxidación del precursor, así como del flujo, que determina el gradiente de concentración de las especies químicas a lo largo del tubo del horno. Aunque el intervalo de temperaturas explorado en los distintos tratamientos térmicos es relativamente pequeño ($\Delta T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), éstos transcurren a temperaturas cercanas a la de fusión del In_2S_3 ($1050\text{-}1090\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23, 118]), lo que unido a la alta presión de vapor del S respecto al In_2S_3 [118], hace que estas pequeñas diferencias se traduzcan en cambios importantes en el ritmo de descomposición, y por tanto en la sobresaturación. Esto explica el porqué al pasar de 950 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el mismo flujo, la pastilla pasa de oxidarse sólo superficialmente (muestra InO2) a evaporarse visiblemente y oxidarse por completo (muestra InO3). La diferencia en el grado de oxidación observada entre las muestras InO1 e InO2, en cambio, no puede atribuirse a la diferencia de temperaturas en sus tratamientos, ya que el único parámetro que se varió fue el flujo. El mayor flujo de Ar en el tratamiento de la muestra InO2 arrastra más eficientemente las moléculas de O_2 presentes en el interior del horno, empobreciendo la atmósfera. Öztas y col. [140] propusieron que la presencia de O_2 en tratamientos de recocido podría facilitar la descomposición del In_2S_3 debido a la difusión del oxígeno en su interior, que se incorpora en los sitios del S desplazándolo y forzando su desorción. La menor concentración de O_2 durante el tratamiento de la muestra InO2 podría ser, por tanto, la causa de la incompleta descomposición y posterior oxidación de su pastilla de In_2S_3 .

Por otro lado, se hace evidente que el aumento en el flujo de Ar limita considerablemente el depósito de material sobre la barquilla de alúmina en las muestras InO2 e InO3. A pesar de que el aumento en la temperatura del tratamiento de la muestra InO3 incrementa en gran medida la sobresaturación, el mayor flujo respecto al de la muestra InO1 impide que el In_2O_3 pueda depositarse de forma eficiente sobre la barquilla. Dado que el crecimiento de las estructuras alargadas se produce de forma preferencial sobre la barquilla, el control del flujo de gas de transporte resulta esencial para su obtención en grandes cantidades.

A continuación se estudia en mayor detalle la morfología y el proceso de crecimiento de las distintas estructuras en relación a los parámetros descritos anteriormente.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

Microcristales

Durante los tratamientos térmicos se obtuvieron microcristales con distintas morfologías, cuya distribución sobre la superficie de las muestras depende de la distancia a la entrada de flujo. Actualmente existen en la literatura un gran número de trabajos dedicados a la obtención y caracterización de micro y nanocristales facetados de In_2O_3 mostrando distintas morfologías. Entre ellas, las morfologías que dominan por número de trabajos son la piramidal [63, 119] u octaédrica [68, 120, 121, 132, 141], y la cúbica [122, 123], aunque también existen trabajos en los que se presentan otras morfologías más complejas [67, 98, 124, 142].

De forma general se puede afirmar que la geometría final de un cristal depende exclusivamente del ritmo de crecimiento a lo largo de sus distintas direcciones cristalográficas. Los planos perpendiculares a las direcciones de crecimiento más lentas serán los que formen las caras del cristal (teorema de Wulf). En condiciones de equilibrio dinámico la velocidad de crecimiento a lo largo de las distintas direcciones vendrá determinada exclusivamente por la energía superficial (γ) de los distintos planos cristalográficos. En el caso del óxido de indio, los cálculos teóricos realizados por Walsh y col. [54] usando la teoría del funcional de densidad indican que los planos de menor energía corresponden a los de la familia $\{111\}$. Este resultado coincide con lo habitualmente publicado para otros materiales bcc [143], y concuerda con los trabajos experimentales publicados para el In_2O_3 por otros autores [120, 122], que observaron la preferencia de este material por formar cristales octaédricos limitados por caras $\{111\}$ en condiciones de alta temperatura y baja sobresaturación, necesarias para el crecimiento en equilibrio. Yan y col. [122] obtuvieron cristales con morfologías cúbica (caras $\{100\}$) o esférica al aumentar la sobresaturación y disminuir la temperatura del sistema. La aparición de cristales esféricos corresponde a un crecimiento isótropo debido a las condiciones altamente fuera del equilibrio usadas en dicho trabajo, sin embargo, la aparición de cristales cúbicos revela una competición entre los ritmos de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ (octaedros y pirámides) y $\langle 111 \rangle$ (cubos). Chen y col. [128] observaron una competición similar en sus nanohilos de In_2O_3 , cuyo crecimiento preferencial a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$ cambiaba a la $\langle 100 \rangle$ al aumentar la sobresaturación.

Tal y como se describe en el trabajo de Wang [143], la morfología final de cristales con geometría cuboctaédrica depende de la ratio entre los ritmos de crecimiento en estas dos direcciones. Si se define dicha ratio como $R = v_{\langle 100 \rangle} / v_{\langle 111 \rangle}$, siendo $v_{\langle hkl \rangle}$ el

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

ritmo de crecimiento en la dirección $\langle hkl \rangle$, entonces para $R = 0.58$ se obtienen cubos perfectos, mientras que para $R = 1.73$ se obtienen octaedros. Para todo el rango de valores intermedios $0.58 < R < 1.73$ se obtienen las geometrías truncadas.

Teniendo esto en cuenta es posible explicar la distribución de morfologías encontrada en las tres muestras. Se ha comprobado que existe un gradiente de temperatura de aproximadamente 50 °C en el interior del horno, desde el extremo de la pastilla más cercano a la entrada de flujo, donde alcanza su valor máximo, hasta el punto de la barquilla más alejado de la entrada de flujo. En las regiones cercanas a la entrada de gas una parte del In evaporado es alejado por el flujo de Ar, reduciendo la sobresaturación, lo que combinado con la mayor temperatura produce las condiciones favorables para la formación de pirámides y octaedros. A medida que los agentes reactantes son transportados a través de la pastilla la mezcla gaseosa va enriqueciéndose con el material evaporado, aumentando el valor de sobresaturación, al tiempo que la temperatura va bajando, por lo que el ritmo de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 111 \rangle$ aumenta progresivamente, dando lugar por tanto a la aparición de octaedros y cubos truncados, hasta que la ratio R entre los ritmos de crecimiento en las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ se hace igual a 0.58, momento en el que se produce la formación de cubos perfectos. Cuando el gas alcanza el extremo de la pastilla ya no puede seguir enriqueciéndose, sin embargo, dado que la presión parcial de cualquier material tiene una dependencia exponencial con respecto a la temperatura (ecuación de Antoine), la sobresaturación sigue aumentando a medida que se aleja de la entrada de gas, pese a la pequeña diferencia de temperaturas entre los extremos, lo que explica la presencia de cubos en esta región en la muestra InO1.

Este razonamiento también permite explicar la distribución de tamaños y densidad de cristales obtenidos en la muestra InO1. El ritmo de nucleación 3D (J_{3D}) depende de la sobresaturación según [137]:

$$J_{3D} \propto \exp \left(\frac{-C_{3D}\gamma^3}{(k_B T)^3 [\ln(\alpha)]^2} \right) \quad (3.1)$$

Donde C_{3D} es una constante, γ es la energía superficial del material, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y α es la sobresaturación. En las regiones de mayor sobresaturación el ritmo de nucleación es mucho mayor que en las de menor sobresaturación. Una mayor densidad de núcleos aumenta la probabilidad de que dos de ellos deban competir por los mismos reactantes [144], limitando así su velocidad de

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

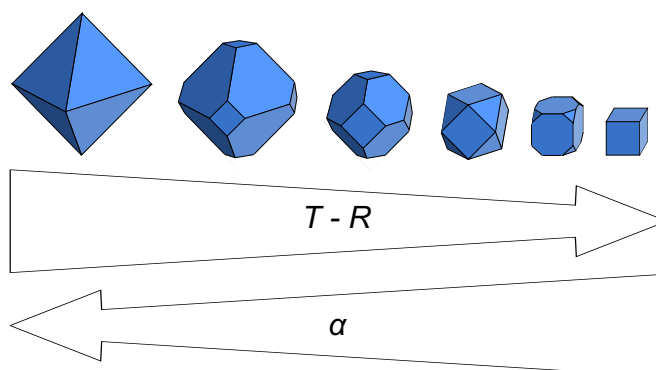


Figura 3.20: Diagrama esquemático de la influencia de la temperatura (T) y la sobresaturación (α) sobre la morfología y el tamaño de los microcristales. También se da la variación en la ratio R de los ritmos de crecimiento entre las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.

crecimiento y disminuyendo por tanto el tamaño medio final de los cristales [120]. Esto explica el porqué hay una menor densidad de microcristales a la entrada de flujo, y también el porqué presentan tamaños mayores que los obtenidos a la salida. La figura 3.20 muestra de forma esquemática la influencia de la temperatura y la sobresaturación en el tamaño y morfología de los microcristales de esta muestra.

La limitación en la cantidad de material disponible para el crecimiento es la responsable también del menor tamaño medio de los microcristales en las muestras InO_2 e InO_3 . En el caso de la muestra InO_3 , la gran cantidad de cristales submicrométricos de la superficie consume rápidamente el material evaporado lo que disminuye el ritmo general de crecimiento. En el caso de la muestra InO_2 , en cambio, el lento ritmo de descomposición de la pastilla dificulta considerablemente el crecimiento de los microcristales ya formados.

La presencia de terrazas escalonadas en las caras $\{100\}$ de algunos microcristales puede estar relacionada con el proceso de formación de los mismos. La aparición de terrazas suele asociarse a dos mecanismos de crecimiento distintos: el crecimiento capa a capa (nucleación 2D), y el crecimiento asistido por dislocaciones helicoidales, o de Frank [97]. En el crecimiento capa a capa, la sucesiva nucleación y crecimiento de terrazas hace que el cristal acabe por aumentar su tamaño (ver diagrama I de la figura 3.21). En principio, un crecimiento de este tipo debería dar lugar a la aparición de terrazas monoatómicas que no serían visibles a través del SEM, salvo que se produjera el apilamiento de distintas terrazas hasta formar escalones de varias alturas atómicas.

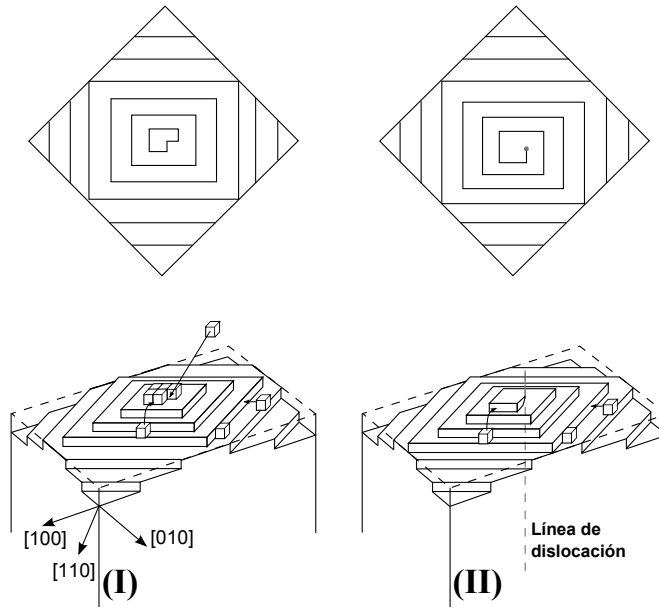


Figura 3.21: Diagrama esquemático de la formación de terrazas por los procesos de: (I) Nucleación 2D o crecimiento capa a capa. (II) Crecimiento asistido por dislocaciones o de Frank. En los diagramas se muestran la vista desde arriba y en perspectiva. Los cubos representan átomos o moléculas adsorbidas.

El otro mecanismo propuesto se basa en la generación y perpetuación de escalones de crecimiento debido a la emergencia de una dislocación helicoidal en la superficie del cristal (ver diagrama II de la figura 3.21). En este caso la altura del escalón viene dada por el vector de Burgers de la dislocación, que para materiales con parámetro de red grande, como el In_2O_3 , puede alcanzar valores superiores al nanómetro, haciéndolos así apreciables al SEM. Esto podría explicar porqué no todos los cristales presentan terrazas sobre sus caras $\{100\}$, ya que no todos los cristales tienen porqué tener dislocaciones emergiendo a la superficie de la forma apropiada, y porqué las caras $\{111\}$ no presentan terrazas en absoluto, ya que el vector de Burgers de una dislocación depende de la dirección cristalina de su línea de dislocación. También podría explicar la presencia de orificios facetados en algunos de los cristales, ya que es bien conocido que estas aberturas pueden originarse como consecuencia de la relajación de la tensión de cizalladura de una dislocación que emerge a la superficie [126, 133]. El radio de curvatura de los orificios depende del vector de Burgers, del módulo de rigidez del material y de la tensión superficial de las paredes expuestas, de forma que cuanto mayor sea el vector de Burgers, más evidente será el orificio.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

La orientación de las terrazas, paralela a los bordes de las caras triangulares $\{111\}$, viene dada por la minimización de la energía sus escalones, de manera análoga al teorema de Wulf en los cristales tridimensionales [97], y da lugar a la aparición de orientaciones cristalográficas preferentes para dichos escalones, que corresponden en este caso a las direcciones $\langle 110 \rangle$, tal y como se aprecia en la figura 3.21.

Estructuras alargadas (microbarras, nanohilos, nanobarras y estructuras jerárquicas)

La obtención de estructuras alargadas de In_2O_3 ha sido publicada en numerosos trabajos, con multitud de morfologías diferentes que abarcan desde los nanohilos [59, 64, 120, 128, 145, 146], las nanoflechas [98, 99, 124, 126, 127, 132] o las nanocintas [130, 131] a morfologías más complejas como nanocollares [98], nanotorres [125] nanoárboles o nanorramos [147]. La técnica de fabricación más habitual consiste en un proceso de evaporación-solidificación, similar al empleado en esta tesis, a partir de precursores basados en In, como el In metálico, el InN, o el In_2O_3 mezclado con carbono activo. El crecimiento de las estructuras alargadas se produce a través de los mecanismos de vapor-líquido-sólido (VLS) o vapor-sólido (VS). En las muestras aquí estudiadas puede descartarse el mecanismo VLS como fuerza conductora del crecimiento de las estructuras obtenidas ya que no se introdujo catalizador alguno durante los tratamientos térmicos, por lo que éste debe producirse a través de un mecanismo de VS.

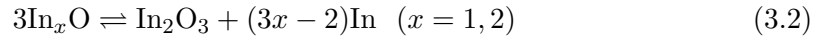
Existen pocos trabajos en la literatura que traten de explicar de forma detallada el proceso concreto que sigue el mecanismo VS en el crecimiento de nanoestructuras alargadas de In_2O_3 . Yan y col. [125], por ejemplo, proponen un proceso gobernado por las condiciones de sobresaturación durante el crecimiento. De acuerdo con este trabajo, una baja sobresaturación de In_2O_3 provoca el crecimiento 3D de cristales, mientras que un aumento en dicha sobresaturación induce el crecimiento anisótropo 1D. Sin embargo, no se especifica de qué manera una mayor sobresaturación puede promocionar un crecimiento anisótropo unidimensional sobre uno tridimensional.

Un mecanismo VS habitualmente propuesto para explicar este crecimiento anisótropo en distintas nanoestructuras de In_2O_3 es el crecimiento autocatalítico. Aunque este proceso es muy similar en muchos aspectos al que se describe en el mecanismo VLS, se suele considerar un mecanismo de tipo VS debido a que la partícula catalizadora no se introduce a priori, sino que se forma como consecuencia del proceso de crecimiento.

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

En estos casos, una alta sobresaturación de In sin oxidar en la fase vapor favorece su depósito sobre el sustrato para formar pequeñas gotas de In metálico en fase líquida. Estas gotas constituyen sitios de adsorción preferencial para las moléculas de In_2O_3 , que se disuelven en su interior hasta que la mezcla se satura, lo que provoca su precipitación en la intercara In/ In_2O_3 , dando lugar al crecimiento de distintas estructuras [124, 147]. Kumar y col. [132] propusieron una variante de este proceso según la cual primero se oxida la superficie de la gota de In metálico, quedando el interior inalterado y protegido por la capa de In_2O_3 que lo rodea. El In metálico en contacto con el sustrato actuaría en este caso como catalizador, mientras que la superficie facetada de In_2O_3 según los planos de mínima energía permite la adsorción y difusión de nuevas moléculas de In_2O_3 hacia la base, donde se incorporan dando lugar al crecimiento anisótropo. Siguiendo una idea similar, Yan y col. [127] y Yin y col. [124], explicaron el crecimiento de sus nanoflechas a través de una especie de proceso autocatalítico en fase sólida, producido por la difusión de especies adsorbidas sobre octaedros previamente formados hasta la base truncada en contacto con el sustrato, donde se incorporaban de forma preferencial para formar el astil de la flecha.

Aunque no se han observado gotas de In metálico en las estructuras estudiadas, se sabe que estos procesos autocatalíticos pueden darse incluso en presencia de una única capa monoatómica de metal segregado, que podría oxidarse posteriormente al extraer las muestras, impidiendo su detección [93]. En este caso, la baja concentración de oxígeno en los tratamientos, que se reduce aun más a medida que progresan, podría permitir que una pequeña parte del In en la fase vapor quede sin oxidar, o producirse como parte del mecanismo de descomposición de otros subóxidos de indio, según la reacción [124]:



Esto puede llevar a pensar que los tratamientos con mayor escasez de oxígeno, es decir, con mayor flujo de Ar, deberían dar lugar siempre a una mayor densidad de estructuras, lo que claramente no se cumple en la muestra InO2. Sin embargo, las grandes diferencias de sobresaturación entre los distintos tratamientos, evidenciadas al inicio de la sección, hacen que no se puedan obtener conclusiones en este sentido de forma directa, sin considerar el resto de parámetros.

En otros trabajos [120, 146] se atribuye el crecimiento anisótropo a la diferencia de energías entre las distintas superficies de bajos índices de Miller. En condiciones de

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

equilibrio dinámico se esperaría un crecimiento más rápido en las direcciones $\langle 100 \rangle$, lo que daría lugar a nanohilos orientados según la dirección $[100]$. Al cambiar las condiciones de sobresaturación se podría modificar la ratio entre los ritmos de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, dando lugar también a hilos orientados según la dirección $[111]$. Sin embargo, a partir de este argumento uno esperaría observar un crecimiento rápido a lo largo de todas las direcciones equivalentes de las familias $\langle 100 \rangle$, o de las $\langle 111 \rangle$, según el caso, lo que daría lugar cristales octaédricos o cúbicos, como ya se vio antes. Dai y col. [93], bajo un argumento similar, sugirieron que la mayor estabilidad de las superficies de menor energía dificulta la incorporación de nuevas moléculas sobre ellas, fomentando su migración a regiones con una mayor densidad de defectos superficiales. Estas regiones, que pueden ser simplemente otras caras con mayor energía superficial, se constituyen por tanto en un frente de crecimiento preferencial, dando lugar a la formación estructuras alargadas. Dado que en las estructuras estudiadas aquí los planos de las caras laterales y los del frente de crecimiento son distintos, ésta teoría podría encajar con los resultados obtenidos. Sin embargo, no se da explicación de porqué el frente de crecimiento no se organiza también a fin de minimizar la energía de su superficie, lo que daría como resultado un cristal encerrado por las superficies de menor energía, como se observa, por ejemplo, en los octaedros. Además, en el caso de las barras con sección hexagonal es poco probable que las superficies $\{121\}$ sean las de menor energía de todas las posibles.

Otro mecanismo posible es el propuesto por Maestre y col. [126] para explicar el crecimiento de nanoflechas de In_2O_3 a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, y que implica la intervención de una dislocación helicoidal que emerge en el frente de crecimiento. Los escalones que aparecen en la superficie de emergencia de la dislocación constituyen puntos de adsorción e incorporación preferencial de nuevas moléculas que pueden, de esta manera, promocionar el crecimiento de estructuras alargadas. Este tipo de mecanismo VS, propuesto por primera vez por Sears para explicar el rápido ritmo de crecimiento de “whiskers” de mercurio [96], ha ido ganando popularidad para explicar el crecimiento de diversas estructuras como nanopinos de PbS [94], o nanoplacas de diversos materiales [148]. Las imágenes de TEM realizadas por Maestre y col. en las nanoflechas mostraron la presencia de un canal hueco con un diámetro aproximadamente constante de unos 18 nm para todas las estructuras, independientemente de su grosor. La uniformidad en el diámetro de los canales constituye, según los citados autores, una fuerte evidencia de

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

que su origen se encuentra en el mecanismo de relajación de dislocaciones helicoidales con vector de Burgers gigante propuesto por Frank [133].

En este caso el crecimiento asistido por dislocaciones podría discurrir del siguiente modo: al comienzo del tratamiento, las condiciones iniciales de elevada sobresaturación dan lugar a la nucleación 3D y posterior crecimiento capa a capa (nucleación 2D) de los microcristales. A medida que la superficie de la pastilla se va cubriendo por los cristales de In_2O_3 , la sobresaturación va disminuyendo, y los ritmos de nucleación 3D y 2D se reducen, de modo que empieza a dominar el crecimiento asistido por dislocaciones, iniciándose la formación de estructuras alargadas. Según el mecanismo propuesto originalmente por Frank, esto daría lugar simplemente al alargamiento de los microcristales ya formados que contuvieran una dislocación helicoidal emergiendo en su superficie, de forma que conservarían su anchura original a lo largo de toda la estructura. Sin embargo, como se observa, los nanohilos y microbarras aquí estudiados surgen directamente de microcristales considerablemente más anchos. Existen dos posibles explicaciones a este hecho: la primera, propuesta por Brenner y Sears en 1956 [149], se basa en la evolución de la espiral de crecimiento en un entorno donde la concentración de material en la fase vapor viene limitada por procesos de difusión, siendo por tanto un tipo especial de crecimiento dendrítico. En este escenario, el rápido avance del frente de crecimiento en torno al núcleo de la dislocación agota rápidamente el material disponible, impidiendo el crecimiento al mismo ritmo de las regiones más alejadas de la línea de dislocación (diagrama I de la figura 3.22). De esta forma se va formando un cono cuyo ápice crece más rápidamente hasta que acaba dando lugar a un nanohilo (diagrama II de la figura 3.22). Cuando el frente de crecimiento se aleja lo suficiente de la base el crecimiento en los escalones que han quedado atrás puede volver a comenzar (diagrama III de la figura 3.22). El otro mecanismo, sugerido por Amelincks [150], consiste en el “envenenamiento” de los escalones debido a la incorporación de impurezas. A medida que los escalones van extendiéndose acumulan impurezas que dificultan su avance y acaban por bloquearlo por completo. En cambio, los nuevos escalones que se forman cerca del núcleo tienen menos probabilidades de incorporar impurezas, y por tanto pueden seguir avanzando para formar la estructura (diagrama IV de la figura 3.22). El S procedente de la reacción de descomposición del In_2S_3 o pequeñas cantidades de Al u otras impurezas presentes en la barquilla pueden dar lugar a este fenómeno.

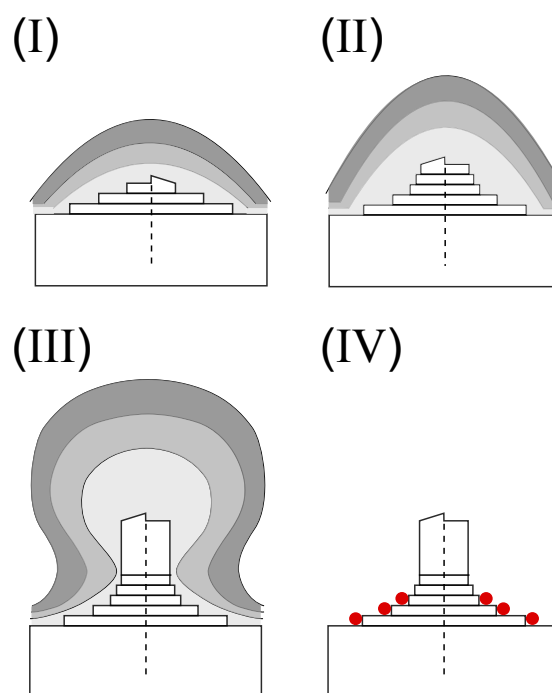


Figura 3.22: Esquema de los dos posibles mecanismos de evolución de la espiral de una dislocación helicoidal: (I-III) Mecanismo dirigido por procesos de difusión. (IV) Envenenamiento de los escalones por impurezas. Los círculos rojos representan átomos de impurezas.

3.2 Influencia de la temperatura y el flujo

Aunque no se han obtenido pruebas directas del crecimiento asistido por dislocaciones, algunas evidencias sí sugieren que éste puede ser el responsable de la formación de al menos algunas de las estructuras observadas. La presencia de orificios facetados en la punta de alguna de las estructuras suele estar asociada a la emergencia de dislocaciones en su superficie [151], tal y como describe Frank en la segunda parte de su artículo [133]. Además, los escalones observados en la base de algunas microbarras y nanohilos podrían ser una evidencia del proceso de envenenamiento o del crecimiento dendrítico descrito antes. La coincidencia entre la orientación $\langle 110 \rangle$ de los escalones observados en las caras $\{100\}$ de los microcristales y las caras laterales $\{110\}$ de las microbarras rectangulares que crecen sobre ellos es otra evidencia más en este sentido. La ausencia de escalones visibles con el SEM en las caras $\{111\}$ impide comprobar si esta correspondencia también se da con las caras laterales $\{112\}$ de las microbarras hexagonales. Finalmente, los patrones característicos observados en las imágenes de CL de algunas estructuras apuntan a la presencia de dislocaciones perpendiculares a las direcciones $\langle 100 \rangle$ en el interior de algunos microcristales y microbarras, tal y como se describe en más detalle en el capítulo 4. Pese a estas evidencias no es posible descartar que otros procesos, como el crecimiento autocatalítico, puedan estar involucrados y, de hecho, la gran variedad de morfologías observada en las distintas muestras sugiere la participación de más de un mecanismo de crecimiento. Algunos autores han propuesto la acción combinada del crecimiento autocatalítico y el asistido por dislocaciones para explicar la formación de estructuras ramificadas, similares a las observadas en la muestra InO2 [94, 150].

La clara tendencia de las microbarras y los nanohilos a crecer sobre la barquilla de alúmina limita su formación en aquellas muestras que presentan un reducido depósito de material sobre la barquilla, como sucede en la muestra InO2. En el caso de la muestra InO3, por el contrario, las condiciones de elevada sobresaturación presentes durante el tratamiento pueden permitir la actuación efectiva de distintos mecanismos de crecimiento capaces de formar distintas estructuras alargadas sobre la propia pastilla, sobreponiéndose de este modo a la limitación impuesta por el reducido depósito de material en la barquilla.

Finalmente, la homogeneidad en el diámetro de las regiones nanométricas de las estructuras compuestas por tramos alternos de microbarras y nanohilos parece indicar que estas secciones micrométricas se formaron como resultado del engrosamiento de las

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

caras laterales de los nanohilos en dichas regiones. Este engrosamiento parece producirse en regiones de adsorción preferencial, como puede ser el punto de contacto entre dos hilos, tal y como se aprecia en la figura 3.15a, y en algunos casos podrían dar lugar al desarrollo de microbarras completas a partir de un nanohilo inicial. La aparición de microbarras como la de la figura 3.13b, que muestran varias secciones con una rotación en sus caras laterales podría ser debida a un engrosamiento simultáneo originado en varios puntos distintos del nanohilo.

3.3. Influencia del sustrato

La fabricación de estructuras de baja dimensionalidad directamente sobre el sustrato en el que van a ser funcionalizadas es un paso necesario para su integración en dispositivos. Además, el uso de sustratos lisos orientados puede favorecer el crecimiento ordenado [152], lo que resulta de gran utilidad para determinadas aplicaciones, como por ejemplo la emisión por efecto campo. La preferencia de las estructuras alargadas a crecer sobre la barquilla de alúmina observada en la muestra InO1 sugiere que el método de fabricación empleado aquí podría extenderse a la producción de este tipo de estructuras sobre otros sustratos. Con el fin de explorar esta posibilidad se repitió el tratamiento de la muestra InO1 en otras dos muestras usando en cada una un sustrato distinto: uno de Si (100) monocristalino (muestra InO4Si), y otro de mica (muestra InO5Mica), cuyo tratamiento se redujo a 2 h. La elección del Si se basó en su sencilla integración en los procesos de desarrollo y fabricación de dispositivos basados en dicha tecnología. En el caso de la mica, su estructura laminar hace que sea fácil de exfoliar, lo que permite la obtención de láminas muy delgadas y lisas, que además son químicamente inertes, dando lugar a sustratos baratos y fácilmente manipulables. Los sustratos se colocaron sobre la barquilla de forma que la cubrieran por completo, de manera que ésta sólo actuara como soporte.

Tras el tratamiento de la muestra InO4Si se obtuvo una gran densidad de micro y nanobarras desordenadas, así como estructuras jerárquicas y heteroestructuras compuestas por una microbarra central de In_2O_3 y una capa externa en forma de pelusa compuesta por Si y O (figuras 3.23a a 3.23c, respectivamente). En el caso de la muestra InO5Mica se observó el crecimiento ordenado y orientado de micro y nanoagujas de In_2O_3 (figura 3.23d). Dichas agujas forman ángulos de 90° o $52\text{-}56^\circ$ respecto a la

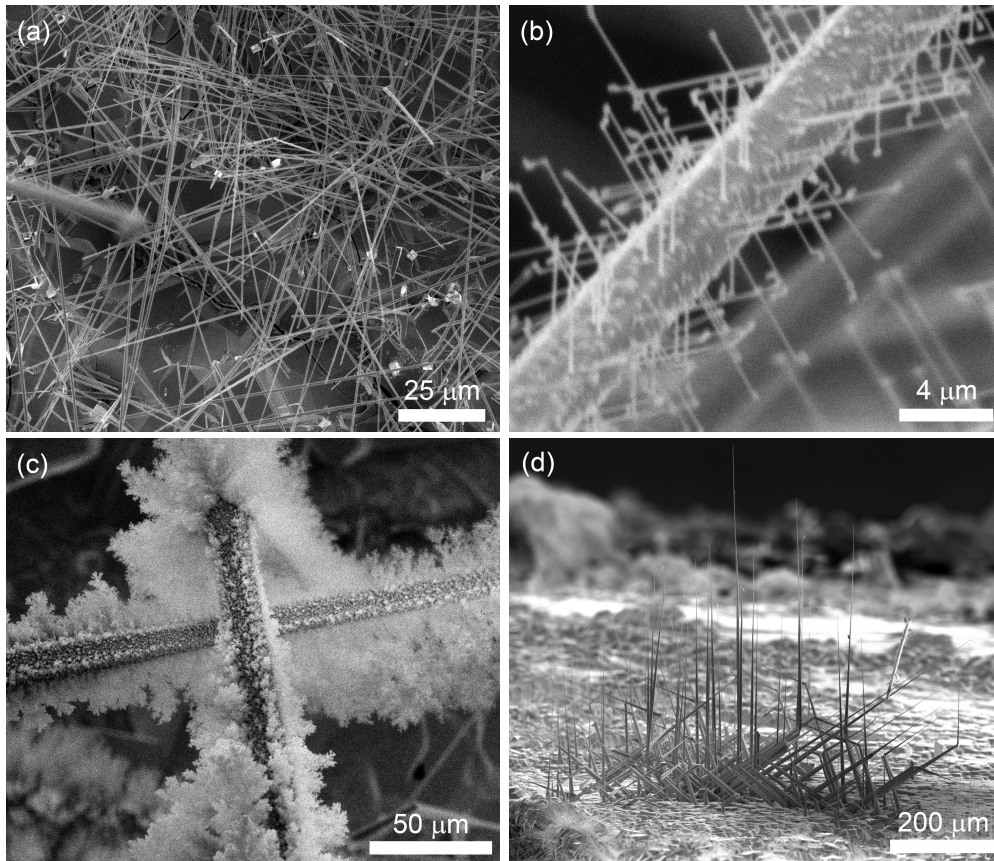


Figura 3.23: Imágenes de SEM de las micro y nanobarras (a), las estructuras jerárquicas (b) y las heteroestructuras (c) obtenidas en la muestra InO4Si. (d) Microagujas obtenidas en la muestra InO5Mica. La muestra se inclinó 45° para permitir la observación de las estructuras orientadas perpendicularmente a la superficie del sustrato.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

superficie del sustrato. Los espectros de EDS obtenidos en ambas muestras indican que se ha producido la incorporación no intencionada de Si en todas las estructuras, que en ocasiones presentan también de trazas de otros elementos como S, Al o Na procedentes de la pastilla precursora y la barquilla de alúmina (que contiene Na como impureza). El estudio detallado de estas estructuras queda fuera de los objetivos de esta tesis y, por tanto, no serán consideradas en los capítulos siguientes.

3.4. Conclusiones

Como conclusión, se ha conseguido fabricar distintas estructuras de baja dimensión de In_2O_3 , consistentes principalmente en microcristales piramidales, cúbicos o cuboctaédricos, microbarras prismáticas de sección hexagonal o rectangular, microestructuras jerárquicas, nanohilos y nanobarras mediante un proceso de evaporación térmica usando In_2S_3 como precursor. A través del control de los parámetros de crecimiento se han determinado las condiciones para las cuales se obtiene una mayor cantidad de estructuras alargadas, correspondiente a un flujo de Ar de 1.4 l/min y una temperatura de 950 °C. También se ha observado que el cambio en estos parámetros modifica la morfología de las estructuras alargadas, de modo que un mayor flujo de Ar favorece la formación de estructuras jerárquicas, mientras que el aumento en la temperatura induce la formación de microbarras y nanohilos (nanobarras) de menor tamaño y con caras poco definidas. En general, se observa un crecimiento preferencial de las estructuras alargadas sobre la barquilla de alúmina.

El estudio de la morfología de los microcristales y las medidas de EBSD realizadas sobre las microbarras indican la existencia de dos direcciones de crecimiento preferencial, que compiten entre sí. En condiciones de baja sobresaturación los cristales crecen más rápidamente a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, mientras que al aumentar su valor la dirección preferencial se traslada a la $\langle 111 \rangle$.

La presencia de terrazas escalonadas y orificios facetados tanto en los microcristales como en las microbarras se ha relacionado con un posible crecimiento asistido por dislocaciones, que podría ser el responsable de la formación de algunas de las estructuras observadas, aunque no se descarta la posible participación de otros mecanismos como el crecimiento autocatalítico.

3.4 Conclusiones

Finalmente, se ha logrado la obtención de estructuras alargadas sobre distintos sustratos, cuya morfología y orientación depende del sustrato usado. En el caso del sustrato de Si, se obtuvieron microbarras y nanohilos desordenados de sección hexagonal, así como estructuras jerárquicas y heteroestructuras $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-O}$. En el caso del sustrato de mica se obtuvieron micro y nanoagujas orientadas perpendicularmente a la superficie del sustrato, o formando ángulos de $52\text{-}56^\circ$. En ambos sustratos se observó la incorporación no intencionada de Si en las estructuras así como de otras impurezas.

Capítulo 4

Propiedades ópticas de micro y nanoestructuras de In_2O_3

Este capítulo se centra en el estudio de las propiedades ópticas de las micro y nanoestructuras de In_2O_3 sin dopar obtenidas en las muestras InO1-3. Se ha estructurado en dos partes: en la primera se investiga la emisión de catodoluminiscencia de las estructuras a partir de espectros e imágenes pancromáticas obtenidos a temperatura ambiente, y su posible relación con la presencia de distintos defectos. En la segunda parte se estudia la propagación de la luz por el interior de las estructuras, la excitación de modos ópticos resonantes y la variación del índice de refracción de las mismas en el intervalo de longitudes de onda del visible.

4.1. Catodoluminiscencia

Las propiedades de cualquier semiconductor vienen determinadas en gran medida por la concentración y el tipo de defectos presentes en su estructura cristalina. En el caso particular del In_2O_3 , éste se caracteriza por presentar de forma intrínseca concentraciones de oxígeno inferiores a la estequiométrica, lo que condiciona fuertemente su estructura de defectos. Esto, unido al hecho de que en el capítulo 3 se sugirió que el crecimiento de algunas de las estructuras obtenidas podría estar ligado a la formación

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

de dislocaciones, hace que el estudio de sus defectos resulte fundamental en su caracterización. Dado que la luminiscencia de cualquier material depende en gran medida de los defectos en su interior, el análisis de los espectros de emisión así como de las posibles inhomogeneidades a partir de las imágenes de luminiscencia resultan de gran interés en su estudio.

4.1.1. Resultados

En la figura 4.1 se presenta una comparativa entre los espectros de CL obtenidos en una muestra de In_2O_3 de referencia (curva A), los adquiridos sobre los microcristales y las microbarras de las muestras InO1-3 (curva B) y los medidos en las nanobarras de la muestra InO3 (curvas C y D). Debido a la baja concentración de nanohilos obtenida y a su reducida emisión por catodoluminiscencia, no fue posible obtener espectros de estas estructuras de forma aislada. Como muestra de referencia se usó una pastilla de polvos de In_2O_3 prensados y sinterizados a 950°C , cuyo espectro es idéntico al del In_2O_3 obtenido tras oxidar polvos de In_2S_3 a la misma temperatura, en ausencia de flujo de Ar. Como puede observarse, el espectro de la muestra de referencia (curva A) consiste en una única y ancha banda, centrada en 1.90 eV, correspondiente a la región naranja del espectro visible. En comparación, los espectros adquiridos sobre los microcristales y microbarras de las muestras InO1-3 (curva B) presentan un ensanchamiento en la cola de altas energías, que puede asociarse con la aparición de una nueva banda centrada en 2.19 eV, tal y como se desprende de su deconvolución. En el caso de las nanobarras de la muestra InO3, se observa un ensanchamiento aun mayor en la cola de altas energías, y la aparición de un pico adicional en el violeta centrado en 3.23 eV. Este último pico, claramente asimétrico, es propio exclusivamente de las regiones con nanobarras, y su deconvolución indica que está compuesto por dos contribuciones centradas en 3.14 y 3.24 eV respectivamente. Por otro lado, la banda naranja del espectro D no puede descomponerse sólo en los dos picos usados en el resto de espectros, siendo necesaria la introducción de dos componentes adicionales centradas en 2.34 y 2.55 eV. Hay que tener en cuenta que las nanobarras no se separaron del sustrato para su estudio, al contrario que en el caso de las microbarras, por lo que parte de la señal de CL podría proceder de los microcristales que quedan debajo, sin embargo, dada la alta densidad de nanobarras presente en las regiones exploradas, es de esperar que la mayor parte de la emisión se deba a éstas últimas.

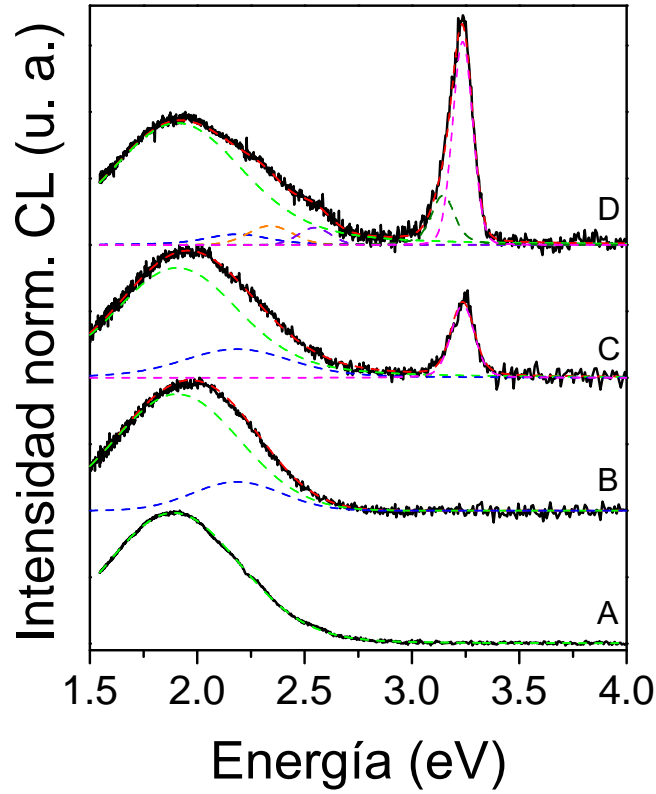


Figura 4.1: Espectros de CL obtenidos sobre polvo de In_2O_3 comercial sinterizado (A), sobre las microestructuras de las muestras InO1-3 (microcristales y microbarras) (B) y sobre dos regiones distintas de nanobarras (C y D). Las líneas discontinuas corresponden a la deconvolución de los espectros en perfiles de Voigt. Las curvas con el mismo color corresponden al mismo pico en todos los espectros. De izquierda a derecha el centro de cada pico, en el espectro D, es: 1.90, 2.19, 2.34, 2.55, 3.14 y 3.24 eV.

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

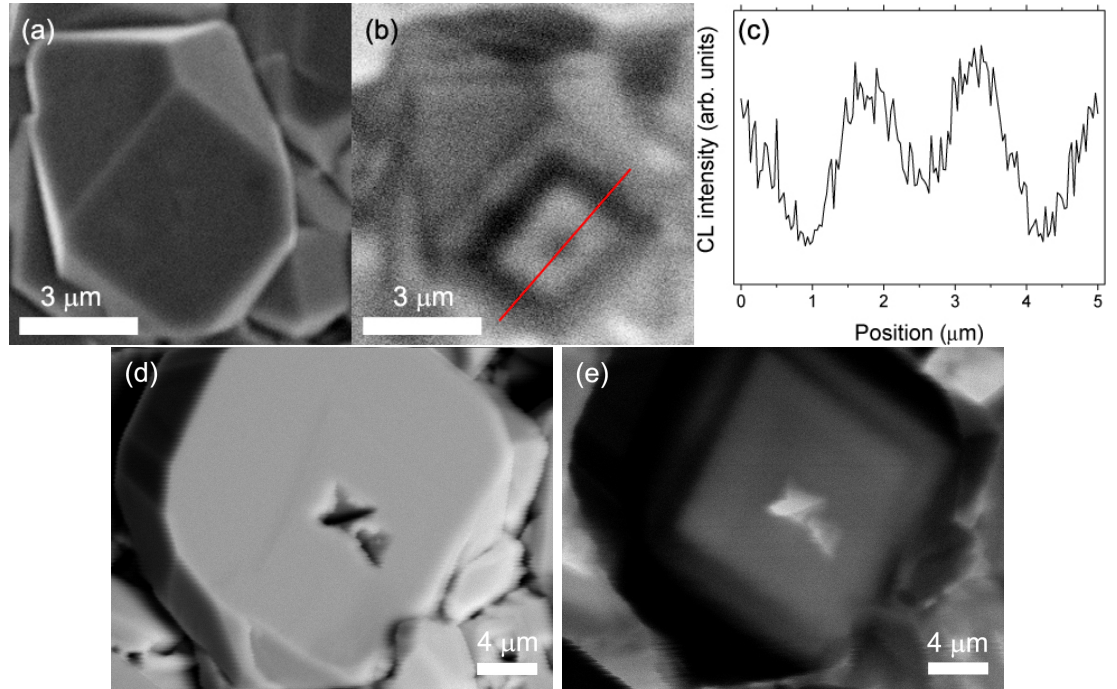


Figura 4.2: (a y b) Imagen de SEM de un microcristal cuboctaédrico de In_2O_3 y su correspondiente imagen pancromática de CL. (c) Perfil de intensidades registrado a lo largo de la línea roja en (b). (d y e) Imagen de SEM de un microcristal con un orificio facetado en una de sus caras y su correspondiente imagen pancromática de CL.

Las imágenes pancromáticas de CL obtenidas en los microcristales muestran algunas características interesantes. En general se observa que la mayoría de los cristales presentan un contraste de rectángulos claros y oscuros distribuidos concéntricamente en torno al centro de sus caras $\{100\}$, tal y como se aprecia en la figura 4.2. Este patrón de rectángulos es característico estas caras, no habiéndose observado en las $\{111\}$. El perfil de intensidades obtenido a lo largo de la línea mostrada en la figura 4.2b indica que la transición entre un rectángulo y el siguiente se realiza de forma suave, sin cambios bruscos en la intensidad de luminiscencia (figura 4.2c). Los espectros de CL adquiridos en las caras $\{111\}$ así como en los distintos rectángulos de las caras $\{100\}$ no presentan diferencias apreciables entre sí. En los cristales con orificios facetados, como el que se muestra en la figura 4.2d, se observa, además, una luminiscencia más intensa en el interior del orificio en relación a las regiones de alrededor (figura 4.2e). Los espectros medidos en los orificios tampoco revelan diferencias significativas respecto a los recogidos en otras regiones de los cristales.

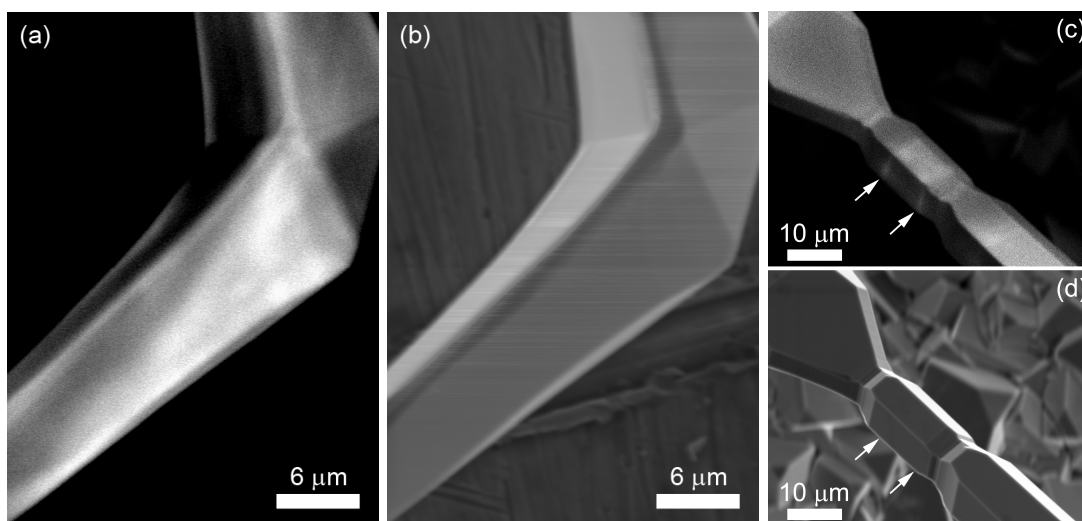


Figura 4.3: (a y b) Imágenes de SEM y de CL respectivamente de una microbarra con un codo. (c y d) Imágenes de SEM y CL respectivamente de una microbarra que presenta cambios abruptos en su anchura. Las flechas blancas indican la posición en la imagen de SEM en la que aparecen los dos anillos brillantes de la de CL.

Las imágenes de CL de las microbarras muestran una luminiscencia inhomogénea, con contrastes habitualmente asociados a la formación de codos, como se observa en la figura 4.3a, o a cambios en su sección, como puede verse en la figura 4.3c. Las imágenes de SEM correspondientes (figuras 4.3b y figura 4.3d) muestran que las inhomogeneidades en la señal de CL no son debidas a efectos topográficos, ya que algunos de estos contrastes se observan en regiones lisas y sin cambios de orientación respecto al detector.

Los cristales facetados de la punta de algunas microbarras hexagonales (figura 4.4a) muestran un contraste de CL característico muy similar al observado en los cristales del sustrato, formado también por un rectángulo central más oscuro rodeado por otro más brillante que aparece únicamente sobre las caras $\{100\}$, tal y como se aprecia en la figura 4.4b. Este contraste no se observa en ninguna de las microbarras de sección rectangular examinadas, independientemente de si mostraban un cristal en su punta (caras $\{111\}$) o no (cara $\{100\}$).

También se examinó la sección transversal de las microbarras hexagonales. En las figuras 4.4c y 4.4d puede observarse una imagen de SEM de la sección transversal de una microbarra hexagonal tras haberla separado del sustrato, así como su correspondiente imagen de CL. En esta última puede apreciarse una región más oscura en el centro,

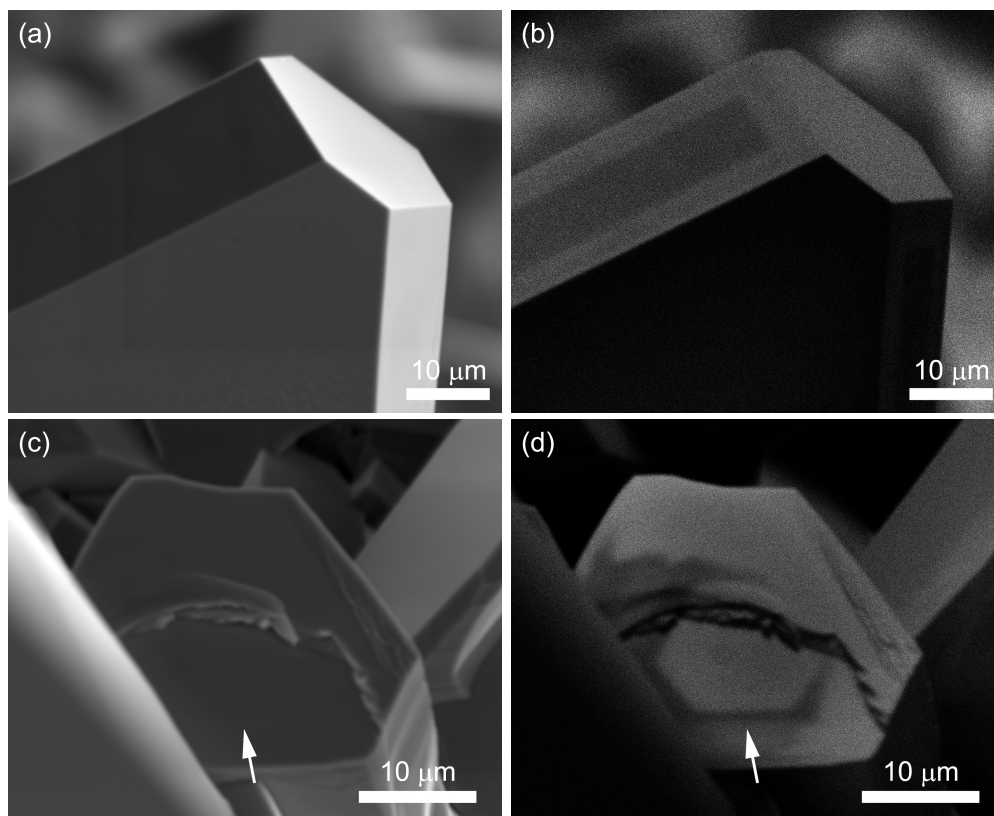


Figura 4.4: (a y b) Imagen de SEM de la punta de una microbarra y su correspondiente imagen de CL, en la que puede observarse un contraste anular sobre la cara rectangular (cara $\{100\}$). (c y d) Imagen de SEM de la sección transversal de una microbarra hexagonal y su correspondiente imagen de CL. La flecha blanca indica la posición del contraste anular en ambas imágenes.

debida probablemente a efectos topográficos, rodeada por un contraste hexagonal que, en cambio, no se observa en la imagen de SEM.

Finalmente, las imágenes de CL de los nanohilos muestran una emisión de luminiscencia bastante homogénea y de baja intensidad.

4.1.2. Discusión de los resultados

Espectros de CL

La luminiscencia del In_2O_3 , tanto en forma de película delgada, como de material nanoestructurado, ha sido ampliamente estudiada en la literatura por numerosos grupos, que han publicado la existencia de distintas bandas de emisión repartidas a lo largo de todo el espectro visible, desde el naranja (~ 1.9 eV), hasta el violeta-ultravioleta (~ 3.4 eV). La aparición de cada una de estas bandas depende fuertemente de las condiciones de crecimiento, calidad cristalina o morfología de las muestras. Habitualmente se han atribuido estas emisiones a transiciones entre niveles de defectos puntuales o a recombinaciones banda-banda, sin embargo, actualmente existe una gran controversia sobre la naturaleza exacta de los centros luminiscentes que las producen, en parte debido a la ausencia de un modelo definitivo de la estructura de bandas y, específicamente, del carácter del intervalo fundamental de energías prohibidas del In_2O_3 (ver sección 1.1).

De acuerdo con los resultados expuestos y lo publicado en la literatura, es posible dividir el espectro de emisión del In_2O_3 en aproximadamente en tres regiones:

- Banda naranja (1.9-2.25 eV ó 650-550 nm).
- Banda verde-azul (2.5-2.9 eV ó 500-420 nm).
- Banda violeta-UV (3.1-3.3 eV ó 410-375 nm).

Debido a la preponderancia de las vacantes de oxígeno (V_O) como defecto nativo del In_2O_3 , cada una de estas cuatro bandas se ha atribuido en un momento u otro a transiciones electrónicas que involucran niveles de V_O . Sin embargo, los estudios sistemáticos realizados por distintos grupos de la emisión luminiscente en función de las condiciones de excitación (temperatura, potencia, o energía de excitación), así como su correlación con otras características del material (temperatura de recocido, daño por irradiación, señal de EPR, etc.) permiten atribuir orígenes distintos para cada una de las bandas indicadas antes.

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

Banda violeta-UV: Esta banda, que en las muestras aquí examinadas sólo se observa en las nanobarras, se corresponde con la emisión de borde de banda del In_2O_3 , y se caracteriza por ser más estrecha que las otras dos y aparecer generalmente asociada a nanoestructuras. Esta emisión fue observada por primera vez a temperatura ambiente en nanohilos por Dai y col. [153], que la atribuyeron a posibles efectos cuánticos o a transiciones entre niveles de defectos cercanos a la BC. Zeng y col. [146] aceptaron esta última hipótesis como la explicación más probable tras descartar los efectos cuánticos al comparar el radio de Bohr excitónico (que estimaron como $a_B \sim 2.38$ nm) con el tamaño de sus nanohilos. Sin embargo, las medidas de fotoluminiscencia, realizadas por Wei y col. [154] a distintas temperaturas y potencias de excitación sobre nanohilos de alta calidad cristalina, determinaron la existencia de tres contribuciones distintas en esta banda. A la temperatura de 10 K fueron capaces de resolver el espectro de emisión en esta región, que mostraba seis picos distintos. De ellos, los dos de menor energía (3.305 y 3.232 eV ó 375 y 384 nm) corresponden a la transición entre pares donar-aceptor (DAP, Donor-Acceptor Pair) y su réplica fonónica, mientras que los otros cuatro fueron atribuidos a la recombinación de excitones ligados (3.359, 3.354 y 3.350 eV ó 369.2, 369.7 y 370.0 nm) y libres (3.369 eV ó 368 nm). A T ambiente la emisión debida excitones ligados desaparece y la banda violeta-UV queda definida por un único y ancho pico centrado aproximadamente en 3.28 eV (378 nm) formado por la emisión de DAP y de excitones libres, que hace que separar ambas contribuciones no sea, en general, posible a dicha T . El origen excitónico de esta banda ha sido propuesto, de forma tentativa, también por otros grupos [155-157], mientras que en otros casos la emisión violeta-UV se ha asociado a características compatibles con un aumento en la emisión excitónica, como la mejora en la calidad cristalina de las nanoestructuras [121, 158].

Banda verde-azul: Existen numerosos trabajos en los que se ha publicado la existencia de distintos picos de luminiscencia centrados en esta región del espectro visible para el In_2O_3 . La característica común a todas estas emisiones es que se suele tratar de picos asimétricos muy anchos, y que su aparición está relacionada con la presencia de vacantes de oxígeno ionizadas V_O^+ , si bien se desconocen las transiciones exactas involucradas.

El In_2O_3 es un material intrínsecamente subestequiométrico, que suele presentarse en la forma $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \lesssim 0.01$), incluso tras ser recocido en entornos oxidantes a alta temperatura [36-38]. Este déficit de oxígeno, que es más acusado en la superficie, se

manifiesta a través de la formación de defectos estructurales, por lo que es de esperar que las vacantes de oxígeno, los intersticiales de indio y los defectos de antiestructura In_O predominen sobre todos los demás. Estos tres tipos de defectos se caracterizan por su naturaleza donora, de forma que en estado ionizado ceden electrones a la banda de conducción del In_2O_3 , dando lugar a su conocido carácter tipo n, aun en ausencia de dopantes extrínsecos.

Las medidas de conductividad eléctrica (σ) realizadas por de Wit [39] en entornos a diferente presión parcial de oxígeno demostraron una presencia mayoritaria de vacantes de oxígeno ionizadas (V_O^{2+}) frente a la de intersticiales de indio (In_i^{3+}). Estos resultados concuerdan con la reducida energía de formación de las V_O^{2+} calculada de forma teórica mediante distintos procedimientos por Lany y col. [40, 41] y Ágoston y col. [42, 43]. Aunque de Wit no consideró la posible formación de In_O en sus medidas de conductividad, este tipo de defectos es poco común en cristales iónicos como el In_2O_3 . Además, los cálculos teóricos realizados por Ágoston y col. [42] sugieren que la relajación de los In_O tiende a formar pares $\text{In}_i\text{-V}_\text{O}$ con una energía de asociación prácticamente nula.

Las vacantes de oxígeno pueden presentarse en tres estados de carga distintos; V_O^0 , V_O^+ y V_O^{2+} , de los cuales el V_O^+ produce señal de EPR debido a su electrón desapareado [159], mientras que las vacantes neutras o totalmente ionizadas son insensibles a la EPR [119]. Como ya se indicó en la sección 1.1, no existe actualmente un acuerdo sobre el tipo de niveles que introducen este tipo de defectos en el intervalo de energías prohibidas, habiéndose postulado tanto que forman niveles donores poco profundos [12, 43], como que actúan como centros de color (centros F) con niveles profundos próximos a la mitad del intervalo de energías prohibidas [41, 45]. Sin embargo, la participación de las vacantes de oxígeno en la emisión verde-azul ha sido corroborada por numerosos autores. Mazzera y col. [160] observaron la emisión de una banda de luminiscencia centrada en 2.95 eV (420 nm) en sus nanohilos, que desaparecía totalmente al recorrerlos a 1000 °C en aire, y volvía a aparecer tras irradiarlos prolongadamente con el haz de electrones del SEM. Zheng y col. [145], por su parte, observaron una correlación entre la intensidad de emisión de la banda de 2.92-2.70 eV (425-460 nm) de sus nanohilos policristalinos y la intensidad de la señal de EPR correspondiente a centros F de vacantes de oxígeno (V_O^+). De igual forma, Kar y Chaudhuri [64], y Guha y col. [119] observaron una intensa señal de EPR relacionada con vacantes de oxígeno en nanohilos, nanopirámides y nanocolumnas de In_2O_3 , cuya una emisión fotoluminiscente

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

se centraba en 2.60-2.64 eV (477-470 nm). En base a esto propusieron un mecanismo de recombinación desde un nivel donador de una V_O^0 a un nivel aceptor de un complejo $(\text{V}_\text{O}, \text{V}_\text{In})^0$. Wu y col. [161] sugirieron el mismo proceso para explicar la emisión de PL centrada en 2.98-2.85 eV (416-435 nm) en sus nanohilos tras observar una composición altamente subestequiométrica en su superficie ($\text{In}_2\text{O}_{2.54}$) a partir de medidas de XPS. De igual forma, Maestre y col. [8] observaron una correlación entre la aparición de un pico de CL centrado en 2.58 eV (480 nm) y una mayor intensidad en la señal de XPS del pico O (1s) relacionado con oxígeno en un entorno deficitario de oxígeno. Otros autores [61, 98, 121, 153, 154, 162] han relacionado también bandas centradas en el rango de 2.5-2.9 eV (500-420 nm) con la presencia de vacantes de oxígeno, lo que refleja la amplia aceptación de esta hipótesis.

A la luz de todo lo visto hasta aquí es posible interpretar la ausencia de la banda verde-azul en el espectro de CL de las microestructuras como una evidencia de una reducida concentración de vacantes de oxígeno. En las nanobarras, en cambio, la presencia de emisiones en el verde-azul (2.34 y 2.55 eV) indicaría una mayor concentración de vacantes de oxígeno.

Banda naranja: En las muestras aquí estudiadas la banda naranja es la emisión predominante. Se caracteriza por ser bastante ancha, con una forma gaussiana relativamente simétrica. La dispersión de valores publicados de su máximo de intensidad, que oscila entre 1.9 y 2.25 eV (653 - 590 nm), es mucho menor que en la banda azul-verde, y presenta una tendencia opuesta al someter a las muestras a distintos tratamientos de recocido. Los cambios en la temperatura de medida parecen no afectar apenas a su emisión más allá de un aumento en la intensidad a menor temperatura. Esta banda fue observada por primera vez por Lee y col. [25], que la atribuyeron a deficiencias de oxígeno. Esta explicación es la más habitual en la literatura [131, 155], sin embargo, los estudios realizados por Kumar y col. [141] y Mazzera y col. [160] revelaron que la emisión de esta banda parece, de hecho, intensificarse al recocer las muestras a alta temperatura en atmósferas oxidantes. Kumar y col. relacionaron la emisión centrada en 2.1 eV (590 nm) de sus microcristales octaédricos con la presencia de defectos cargados positivamente, de los cuales descartaron las vacantes de oxígeno a partir de medidas de EPR, EDS y espectroscopía Raman, por lo que propusieron los In_i^{3+} como los responsables de la banda naranja del In_2O_3 . Sin embargo, los cálculos teóricos realizados por Lany y col. [40] y Agoston y col. [42] indican que este tipo de defectos posee una energía

de formación muy superior a la de las vacantes de oxígeno, por lo que esta hipótesis necesitaría de mayor estudio antes de poder ser aceptada. Aunque la atribución a intersticiales de In no ha podido ser confirmada más allá de los experimentos realizados por Kumar y col., sí existen evidencias en otros trabajos que apuntan a una dependencia inversa entre la concentración de vacantes y la intensidad de la banda naranja [98, 160]. Otros autores ha relacionado esta banda con una mejora en la cristalinidad del In_2O_3 [158, 163]. Aunque esto último parece ir en contra de un mecanismo de emisión asociado a defectos, una reducción en la concentración de vacantes de oxígeno podría permitir la activación de procesos recombinación que compitan con los de las vacantes de oxígeno, incrementando su intensidad pese al aumento de la cristalinidad. Por tanto, la contribución mayoritaria de la banda naranja al espectro de emisión de las estructuras aquí estudiadas podría ser un indicativo de su buena cristalinidad.

Imágenes pancromáticas

Respecto a las imágenes de CL, el patrón característico de rectángulos concéntricos claros y oscuros observado en las caras $\{100\}$ de los microcristales es muy similar al contraste de tipo “punto y halo” asociado a la presencia de dislocaciones emergentes, que consiste en un punto negro centrado en la dislocación, rodeado de un halo que puede extenderse varias micras del centro [112]. Este contraste se ha interpretado en términos de la redistribución de defectos puntuales en el campo de tensiones generado por la dislocación (atmósfera de Cottrell), de los cuales depende la luminiscencia observada. Es interesante notar que en estos casos el contraste suele presentar forma circular, y no poligonal (rectangular) como sucede en los microcristales aquí descritos, sin embargo, sí existen referencias a contrastes poligonales asociados a la presencia de canales huecos y/o orificios facetados producidos por dislocaciones [151]. La forma del cristal y las tensiones asociadas a la superficie interna del canal podrían ser el origen de la forma rectangular del contraste observado. Maestre y col. [126] observaron un campo de tensiones rodeando los canales huecos de sus nanoflechas en imágenes de contraste de campo claro dinámico en TEM. La emisión más intensa, apreciable en la figura 4.2, de los orificios facetados de los microcristales, cuya geometría rectangular se reproduce también en la región de menor luminiscencia más externa, apunta igualmente en este sentido. La presencia de dislocaciones puede, además, introducir niveles energéticos adicionales en el intervalo de energías prohibidas debido a enlaces sueltos en su núcleo

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

o al campo de tensiones que originan, sin embargo, dado que no existen variaciones en la forma de los espectros, es de esperar que la variación en la intensidad luminiscente se deba únicamente a la distribución inhomogénea de los distintos defectos puntuales situados en las cercanías de las dislocación.

Si, efectivamente, los contrastes rectangulares en las imágenes de CL de los microcristales del sustrato son debidos al campo de tensiones de dislocaciones emergentes en su superficie, entonces los contrastes observados en algunos de los cristales que forman la punta de las microbarras hexagonales y en la sección transversal de las mismas podrían tener un origen similar, constituyendo una prueba indirecta del crecimiento asistido por dislocaciones. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los rectángulos concéntricos aparecen sólo en las caras laterales $\{100\}$ de los cristales, y no sobre la cara $\{111\}$ perpendicular a la dirección de crecimiento de las barras hexagonales, mientras que en las microbarras rectangulares no se ha observado en ningún caso este patrón. Por otro lado, dado que para examinar la sección transversal de las microbarras es necesario partirlas primero, no es posible descartar que el contraste que se aprecia no se produzca como consecuencia de los defectos formados al romper la estructura. Por ello, aunque la hipótesis de las dislocaciones como responsables de los rectángulos concéntricos de luminiscencia sea consistente con el modelo de crecimiento por dislocaciones propuesto, es necesario profundizar aun más en su estudio antes de poder dar una respuesta definitiva.

Las inhomogeneidades observadas en las cercanías de los codos de las microbarras o en las regiones que presentan un cambio de grosor podrían estar asociadas a la aparición de defectos en dichas zonas.

4.2. Resonancias ópticas y guiado de luz

En esta sección se estudiará la excitación de resonancias ópticas en el interior de las microbarras, así como la propagación de la luz visible en su interior. Debido a la geometría de las microestructuras estudiadas aquí, es de esperar que tanto las microbarras como los microcristales presenten modos resonantes de Fabry-Pérot (FP) y/o “Whispering Gallery” (WG). Estudios anteriores demostraron la capacidad de los microcristales de In_2O_3 para actuar como resonadores ópticos [67, 68], sin embargo, la

ausencia de microcristales aislados en las muestras investigadas dificulta considerablemente la observación de sus modos resonantes debido a que la mayor parte de la luz confinada se pierde a través del acoplamiento con los cristales adyacentes. Además, al estar distribuidos de una forma tan compacta se hace imposible una caracterización precisa y sistemática de su forma y tamaño, necesaria para el análisis posterior. Por el contrario, las microbarras obtenidas pueden ser manipuladas y estudiadas de manera individual, facilitando su caracterización como cavidades resonantes. Por ello, esta sección se centrará únicamente en las microbarras.

Las características particulares de estos sistemas hacen que tengan un gran interés en un amplio número de aplicaciones distintas. Por un lado, la continua circulación de la luz aumenta la probabilidad de que interaccione apropiadamente con el entorno del interior de la cavidad, haciendo de los resonadores ópticos una pieza clave de los láseres, ya que son los responsables del mantenimiento de la oscilación láser [164, 165]. Por otro lado, la alta dependencia del espectro de resonancia con los parámetros de la cavidad y el medio que la rodea se ha aprovechado para fabricar sensores extremadamente sensibles. Por ejemplo, se han obtenido sensores químicos [166] y biológicos [73, 74], capaces de detectar moléculas individuales, haciendo uso de microcavidades de factor Q ultra alto. Estos dispositivos monitorizan los pequeños desplazamientos de los picos de resonancia asociados a los cambios en el entorno químico de la cavidad, gracias a la reducida anchura a media altura de los picos, característica de las cavidades con Q ultra alto. También se han fabricado sensores térmicos [167] o mecánicos [168] haciendo uso de la dependencia del tamaño y el índice de refracción de la cavidad con la temperatura, por un lado, o de la distancia de acoplo entre la guía de onda y el resonador, por otro. Además, el control del espectro de resonancia a través de los parámetros de la cavidad pueden usarse en la fabricación de filtros sintonizables [169] o divisores de onda multiplexores [72]. Se puede encontrar una revisión más completa de las aplicaciones de los resonadores ópticos en [170] y [171].

4.2.1. Resonancias ópticas: resultados

Normalmente en los trabajos sobre resonadores ópticos la luz es suministrada y recogida a través de una guía de ondas acoplada a la cavidad resonante. Sin embargo, en las muestras aquí obtenidas es posible utilizar la luminiscencia del In_2O_3 como fuente de luz, cubriendo de una vez prácticamente todo el espectro visible hasta el comienzo

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

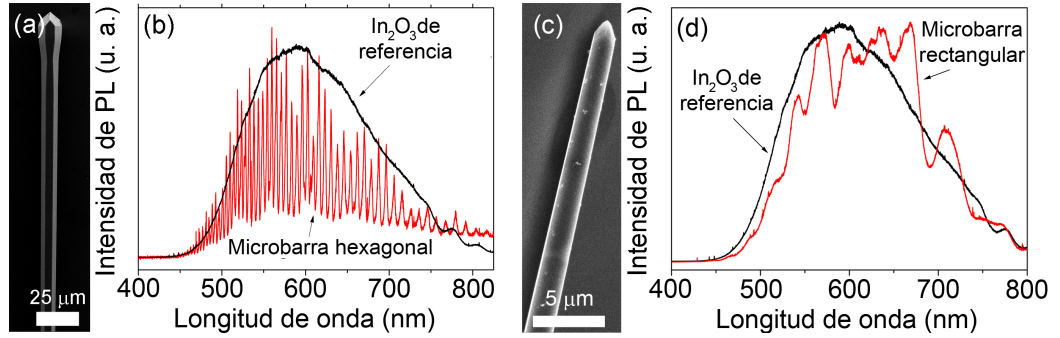


Figura 4.5: Imágenes de SEM y espectros de PL correspondientes de dos microbarras, una de sección hexagonal (a y b) y la otra de sección rectangular (c and d). En ambos espectros puede observarse claramente un modulación, en comparación con el espectro del In_2O_3 sinterizado de referencia.

del infrarrojo cercano (ver sección 4.1). Como fuente de excitación se ha usado un láser de He-Cd de 325 nm. La luz emitida por fotoluminiscencia se recoge mediante un microscopio confocal, permitiendo la obtención de espectros de PL con una resolución espacial submicrométrica (μ -PL). Esto evita la necesidad de acoplar una guía de ondas a las estructuras, simplificando enormemente el dispositivo experimental empleado. Las microbarras se colocaron sobre un sustrato de Si siguiendo el mismo procedimiento que el usado para las medidas de EBSD (ver sección 2.2.2).

La figura 4.5 muestra los espectros de fotoluminiscencia de dos microbarras, una de sección hexagonal y otra de sección rectangular, comparados con el de una muestra de In_2O_3 sinterizado de referencia. En ambos espectros pueden verse claramente una serie de modulaciones que no aparecen en el espectro de referencia, correspondientes a resonancias ópticas en el interior de las microbarras. Estas modulaciones son especialmente evidentes en el espectro de la microbarra hexagonal, en el que puede apreciarse la estructura cuasi-periódica de los picos que lo forman. Todas las microbarras investigadas presentan modulaciones similares en su espectro de PL, que dependen del tamaño y geometría de las mismas, por lo que se usarán los espectros de la figura 4.5 como ejemplo representativo de cada una de las geometrías estudiadas. La longitud total de la microbarra hexagonal mostrada en la figura 4.5a es de $l_h = 226 \pm 9 \mu\text{m}$, mientras que la anchura de las caras **a** y **b** en el punto de medida es de $a_h = 4.61 \pm 0.01 \mu\text{m}$ y $b_h = 4.55 \pm 0.01 \mu\text{m}$, respectivamente. En el caso de la microbarra rectangular (figura 4.5c) se ha asumido una sección cuadrada, ya que debido a la disposición de

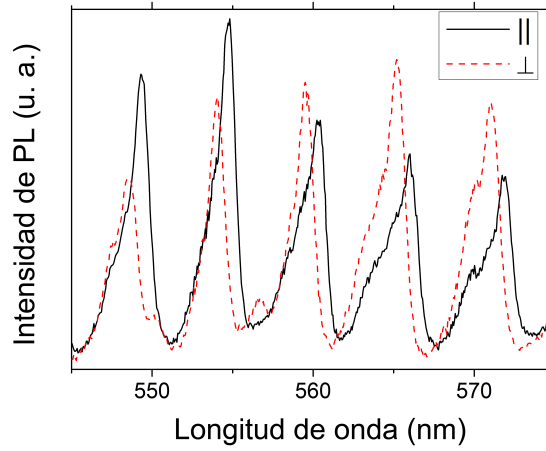


Figura 4.6: Espectro de PL resuelto en polarización para las polarizaciones \parallel y \perp de la microbarra hexagonal, en el que puede verse el desplazamiento a menores longitudes de onda para la componente \perp . En aras de la claridad sólo se ha representado un pequeño rango de longitudes de onda.

la estructura sobre el sustrato de Si no fue posible medir mas que el grosor de la cara superior, por lo que sus dimensiones son de $l_r = 198 \pm 9 \mu\text{m}$ y $a_r = b_r = 1.94 \pm 0.01 \mu\text{m}$.

Al resolver los espectros de PL en polarización según las componentes paralela (\parallel) y perpendicular (\perp) a la sección transversal de las microbarras se observa un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de los picos de la componente \perp respecto de la \parallel (figura 4.6). Además, se ha observado que aquellas estructuras cuyo grosor varía a lo largo de su eje longitudinal presentan desplazamientos en la posición de sus picos en función del punto de medida. En la figura 4.7 se muestra un ejemplo con cinco espectros con polarización \parallel , obtenidos en puntos consecutivos de la microbarra hexagonal, separados $5 \mu\text{m}$ entre sí. El cambio de grosor de la microbarra con el punto de medida se ha esquematizado en el diagrama de la derecha. Para poder discernir mejor el desplazamiento entre picos sólo se muestra la región espectral entre 507 y 537 nm. En la figura puede apreciarse cómo los picos de resonancia se desplazan hacia longitudes de onda menores a medida que se reduce el grosor de la microbarra. Las posiciones indicadas en el gráfico están referidas al punto del eje longitudinal de la microbarra sobre el que se obtuvo el espectro mostrado en la figura 4.5b.

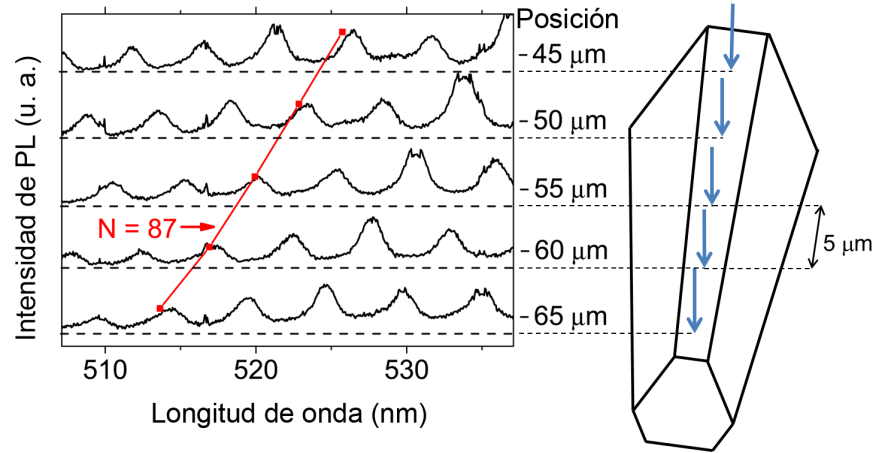


Figura 4.7: Espectros de PL obtenidos en cinco puntos consecutivos a lo largo de la microbarra hexagonal, con una separación de $5\ \mu\text{m}$ entre ellos. A la derecha se muestra de forma esquemática el tamaño de la cavidad en cada punto. En aras de la claridad sólo se ha representado el rango espectral que va desde los 507 a los 537 nm, y se ha exagerado el cambio en el grosor de la microbarra en el esquema. La línea con puntos rojos en los espectros se corresponde con la longitud de onda de resonancia para el modo $N = 87$ calculada en cada punto.

4.2.2. Guiado de luz: resultados

Para el estudio del comportamiento de las estructuras como guía de onda se usaron dos láseres distintos como fuente de luz, uno rojo, con $\lambda = 650\ \text{nm}$, y otro verde con $\lambda = 532\ \text{nm}$. Con el haz láser paralelo al eje de las estructuras se iluminó uno de los extremos de las mismas, recogiendo la luz transmitida en el extremo opuesto mediante el microscopio confocal, lo que garantiza que los espectros adquiridos corresponden únicamente a la luz procedente de la salida de la estructura.

En las figuras 4.8a y 4.8b se muestran dos microbarras distintas de varios cientos de micras de longitud y una evidente transparencia en el visible, una de las cuales presenta un codo. Al iluminarlas con los distintos láseres se observan sendos puntos de luz brillantes emergiendo del extremo opuesto (figuras 4.8c y 4.8d), lo que demuestra el efecto de guiado de onda. Mientras que en la microbarra recta no se observan pérdidas apreciables a lo largo de la misma, en la que presenta un codo puede verse claramente un punto de luz extra justo en el codo, a través del cual la luz guiada escapa al exterior. Pese a ello, suficiente luz es capaz de propagarse hasta el extremo de la estructura como se desprende de la figura 4.8d. La comparación entre los espectros de luz incidente

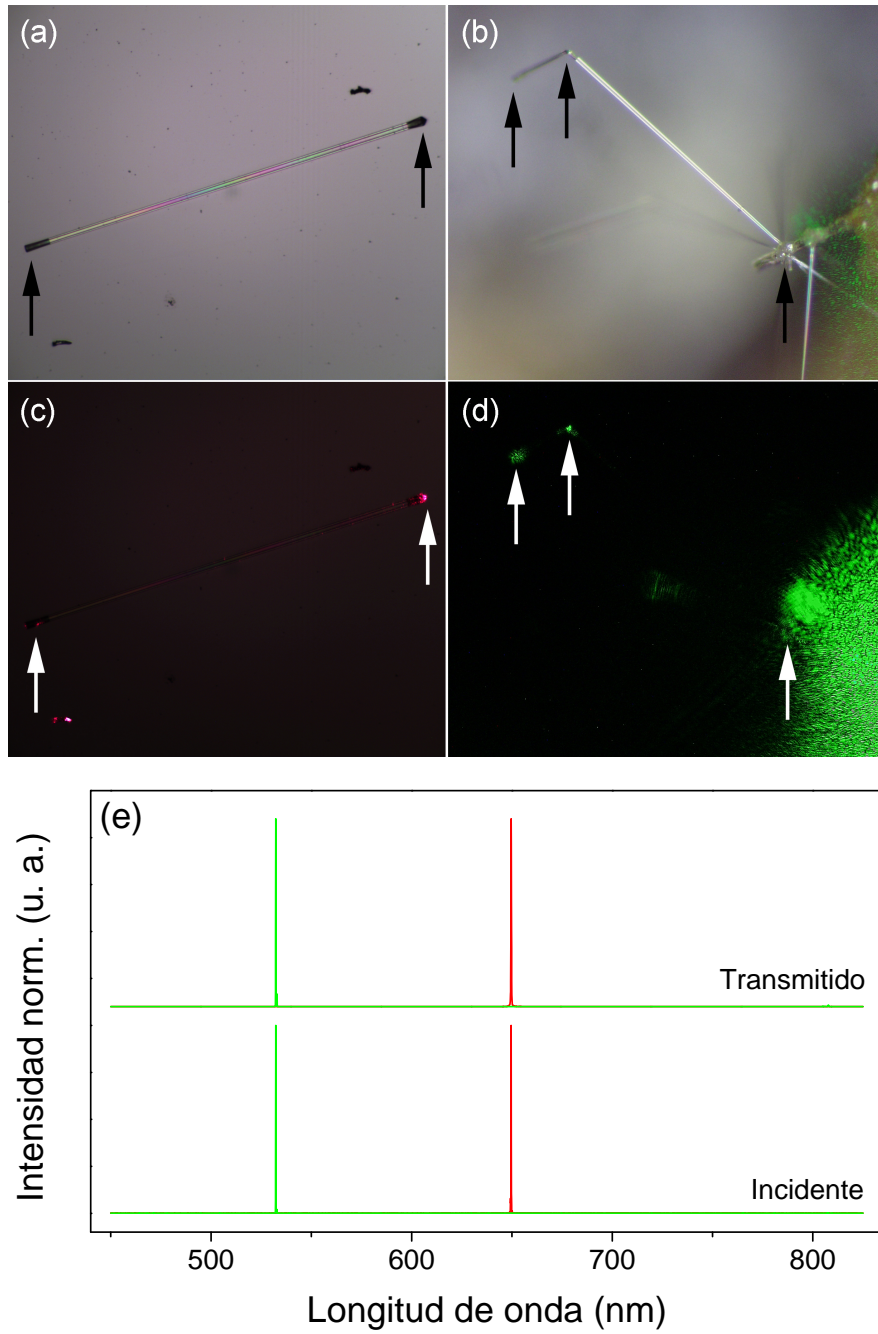


Figura 4.8: (a y b) Imagen de microscopio óptico con objetivo de 40x de dos microbarras distintas, una recta, y otra con un codo. (c y d) Imágenes correspondientes en las que puede observarse el efecto de guiado de luz, obtenidas tras apagar la iluminación convencional del microscopio e iluminar uno de los extremos con un haz láser. (e) Espectros a la entrada y a la salida de las estructuras, obtenidos durante la iluminación con los láseres.

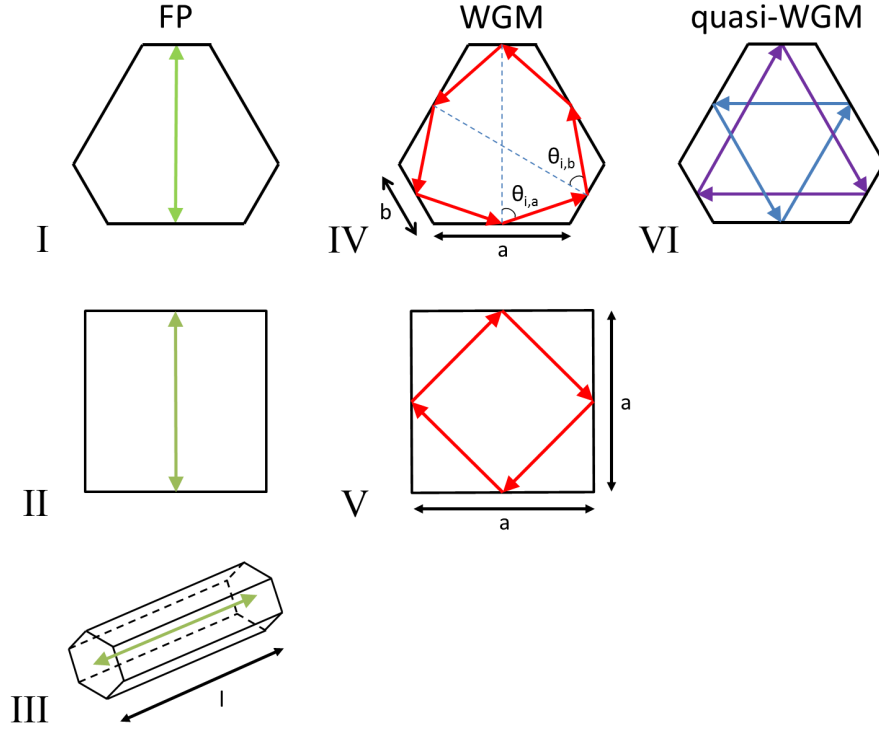


Figura 4.9: Modos de resonancia posibles en las microbarras y sus caminos ópticos según el modelo de onda plana.

y transmitida (figura 4.8e) muestra que no se ha excitado luminiscencia adicional, preservándose la señal de entrada a la salida de las estructuras.

4.2.3. Discusión de los resultados

El tamaño de las microbarras y la estructura cuasi-periódica de los picos de los espectros permiten descartar cualquier otro posible origen de las modulaciones distinto del de las resonancias ópticas. Teniendo en cuenta el tamaño y la geometría de las estructuras estudiadas, éstas pueden soportar tanto modos resonantes FP transversales y longitudinales (diagramas I y II, y diagrama III de la figura 4.9, respectivamente), como modos WG (diagramas IV y V de la figura 4.9). Además, las microbarras hexagonales pueden presentar un tipo adicional de modos resonantes llamados modos de cuasi-WGM [172], que se producen a partir de reflexiones totales internas (TIRs, Total Internal Reflections) entre las caras no consecutivas de las barras (diagrama VI de la figura 4.9). La dependencia entre la posición de los picos de resonancia y la polarización

4.2 Resonancias ópticas y guiado de luz

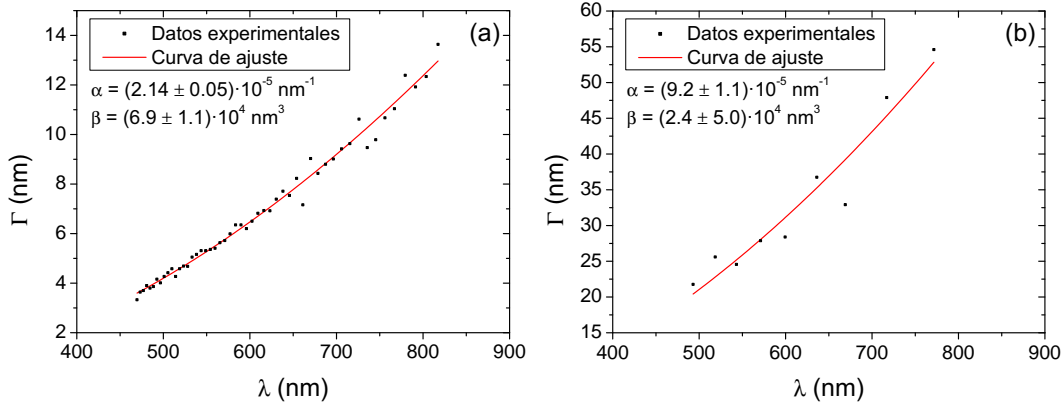


Figura 4.10: Separación entre modos frente a la longitud de onda del espectro de resonancia de las microbarras hexagonal (a) y rectangular (b). α y β son los parámetros de ajuste correspondientes de la ecuación (4.4).

(figura 4.6) excluye, en principio, la participación de modos FP en las resonancias, a menos que se asuma la existencia de birrefringencia en el material, lo que es improbable en un sistema cúbico como el del In_2O_3 . Sin embargo, a fin de descartar definitivamente esta posibilidad se han analizado los máximos de resonancia de los espectros en función de los distintos modos y la geometría de las posibles cavidades ópticas que los producen. En el caso de los modos FP, la condición de resonancia se alcanza cuando el camino óptico multiplicado por el índice de refracción es un número entero de veces la longitud de onda de la luz confinada, es decir:

$$\lambda = \frac{nL_{FP}}{N} \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda, L_{FP} es el camino óptico, n es el índice de refracción del interior de la cavidad, y N es un número entero, correspondiente al número de modo resonante. La separación entre modos puede definirse, por tanto, como:

$$\Gamma = \frac{\lambda^2}{L_{FP} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)} \quad (4.2)$$

Donde el factor $n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$ es el índice de refracción de grupo n_g . La separación entre modos medida en cada uno de los espectros se ha representado en la figura 4.10 frente a la longitud de onda. A partir del ajuste de las curvas de Γ frente a λ es posible obtener el valor esperado de L_{FP} para cada microbarra, y compararlo con el calculado geoméricamente con el fin de determinar si los modos FP son los responsables de estas

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

	L_{FP} - Ajuste	L_{FP} - Geométrico	
		<i>Transversal</i>	<i>Longitudinal</i>
Microbarra hexagonal	$25.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$	$15.87 \pm 0.02 \mu\text{m}$	$452 \pm 13 \mu\text{m}$
Microbarra rectangular	$5.9 \pm 0.7 \mu\text{m}$	$3.89 \pm 0.02 \mu\text{m}$	$396 \pm 13 \mu\text{m}$

Tabla 4.1: Camino óptico de los modos FP calculado a partir del ajuste de los parámetros α y β (L_{FP} - Ajuste) y de la geometría de las microbarras (L_{FP} - Geométrico).

resonancias. El índice de refracción de las microbarras, necesario para el ajuste, se ha estimado a partir de la fórmula de la relación de dispersión de Cauchy (ecuación (4.3)) para cada λ , haciendo uso de los parámetros publicados en la literatura por Dong y col. [67].

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (4.3)$$

Con $A = 1.85$ y $B = 59205.92$. Aunque el índice de refracción del In_2O_3 puede variar enormemente dependiendo del proceso de fabricación y de la estequiometría final de los productos [26], las condiciones de crecimiento usadas por Dong y col. en sus microcristales de In_2O_3 son muy similares a las de las muestras estudiadas aquí [67], por lo que es de esperar que su relación de dispersión no difiera mucho de la de las microbarras. Usando la expresión (4.3) en la (4.2) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{\alpha\lambda^4}{\lambda^2 + \beta} \quad (4.4)$$

Donde:

$$\alpha = \frac{1}{AL_{FP}} \quad (4.5a)$$

$$\beta = \frac{3B}{A} \quad (4.5b)$$

Los valores de L_{FP} obtenidos para cada microbarra a partir del ajuste de los parámetros α y β a los datos experimentales de la figura 4.10 se muestran en la tabla 4.1, junto con los hallados geoméricamente para los modos FP transversal y longitudinal. Para ambas microbarras se observa una discrepancia de más del 51 % entre ambos conjuntos de valores, lo que permite excluir de forma definitiva los modos FP como los responsables de las modulaciones.

4.2 Resonancias ópticas y guiado de luz

En el caso de los modos WG la condición de resonancia puede determinarse en el marco de la electrodinámica clásica, resolviendo el problema de la dispersión de una onda electromagnética por una partícula con la geometría e índice de refracción especificados [173, 174]. Aunque en la mayoría de los casos no existen soluciones analíticas, cuando la cavidad óptica es mucho mayor que la longitud de onda de la luz confinada, ésta puede aproximarse a una onda plana que sigue trayectorias cerradas en el interior de la cavidad. En esta situación la determinación de la condición de resonancia se reduce a la obtención de las longitudes de onda para las que el cambio de fase total, δ , tras una vuelta entera en el interior de la cavidad es 2π veces un número entero, es decir:

$$\delta = 2\pi n k L_{WG} + m\phi = 2\pi N \quad (4.6)$$

Donde N es el número entero, n es el índice de refracción, L_{WG} es el camino óptico total tras una vuelta, k es el número de onda, m es el número de TIRs a lo largo de una vuelta y ϕ es el cambio de fase producido en cada TIR, que viene dado por las fórmulas de Fresnel [174]:

$$\phi_{\parallel} = -\pi + 2 \arctan \left(n^2 \sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right) \quad (4.7a)$$

$$\phi_{\perp} = 2 \arctan \left(\sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right) \quad (4.7b)$$

Siendo θ es el ángulo de incidencia, que dependerá de la forma de la cavidad. Los subíndices \parallel y \perp se corresponden con las polarizaciones paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.¹ Sustituyendo la ecuación (4.7) en la ecuación (4.6) se

¹Hay que mencionar que cuando se usa la teoría electrodinámica clásica para resolver este problema se suele usar una descomposición distinta de la polarización de la luz. En este caso la descomposición suele hacerse en términos de una polarización transversal eléctrica (TE) y transversal magnética (TM), cuyos campos eléctrico o magnético están orientados perpendicularmente al vector normal de la superficie de la cavidad, respectivamente. Esta notación se ha trasladado en ocasiones al modelo de ondas planas, identificando la componente \parallel con la TE y la \perp con la TM. Además, en la teoría de guiado de ondas también suele usarse la misma notación TE y TM, aunque en este caso la dirección de referencia es la que marca el vector de propagación de la onda en el interior de la guía. Así, la polarización TE presenta su campo eléctrico perpendicular al eje de la guía (dirección de propagación), mientras que en la TM será el campo magnético el perpendicular. Para evitar confusiones a lo largo de la tesis se hará referencia únicamente a la notación \parallel y \perp .

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

obtiene la fórmula general de la longitud de onda de resonancia para ambas polarizaciones:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{nL_{WGM}}{N - \frac{m}{2} + \frac{m}{\pi} \arctan \left(n^2 \sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right)} \quad (4.8a)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{nL_{WGM}}{N + \frac{m}{\pi} \arctan \left(\sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right)} \quad (4.8b)$$

Este conjunto de ecuaciones permite el estudio de modos de WG de alto orden (es decir, modos con longitudes de onda corta). A la hora de particularizar estas ecuaciones a la geometría específica de las microbarras es necesario tener en cuenta el ángulo de incidencia en el interior de cada cavidad. En el caso de la microbarra hexagonal el ángulo de incidencia dependerá de la longitud relativa entre las caras **a** y **b**, de forma que se pueden distinguir dos ángulos distintos, θ_a y θ_b , según la cara de incidencia considerada. Estos ángulos pueden calcularse según:

$$\theta_a = \frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{b\sqrt{3}}{2a + b} \right) \quad (4.9a)$$

$$\theta_b = \frac{\pi}{6} + \arctan \left(\frac{b\sqrt{3}}{2a + b} \right) \quad (4.9b)$$

Por tanto, las ecuaciones (4.8a) y (4.8b) puede reescribirse como:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{nL_{WG}}{N - 3 + \frac{3}{\pi} \left[\arctan \left(n \sqrt{\frac{n^2 \sin^2 \theta_a - 1}{1 - \sin^2 \theta_a}} \right) + \arctan \left(n \sqrt{\frac{n^2 \sin^2 \theta_b - 1}{1 - \sin^2 \theta_b}} \right) \right]} \quad (4.10a)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{nL_{WG}}{N + \frac{3}{\pi} \left[\arctan \left(\frac{1}{n} \sqrt{\frac{n^2 \sin^2 \theta_a - 1}{1 - \sin^2 \theta_a}} \right) + \arctan \left(\frac{1}{n} \sqrt{\frac{n^2 \sin^2 \theta_b - 1}{1 - \sin^2 \theta_b}} \right) \right]} \quad (4.10b)$$

En el caso de la microbarra rectangular se asumió que las caras **a** tenían la misma anchura que las **b**, por lo que su ángulo de incidencia es de 45° y las ecuaciones (4.8a) y (4.8b) quedan reducidas a:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{nL_{WGM}}{N - 2 + \frac{4}{\pi} \arctan \left(n \sqrt{n^2 - 2} \right)} \quad (4.11a)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{nL_{WGM}}{N + \frac{4}{\pi} \arctan \left(\frac{1}{n} \sqrt{n^2 - 2} \right)} \quad (4.11b)$$

4.2 Resonancias ópticas y guiado de luz

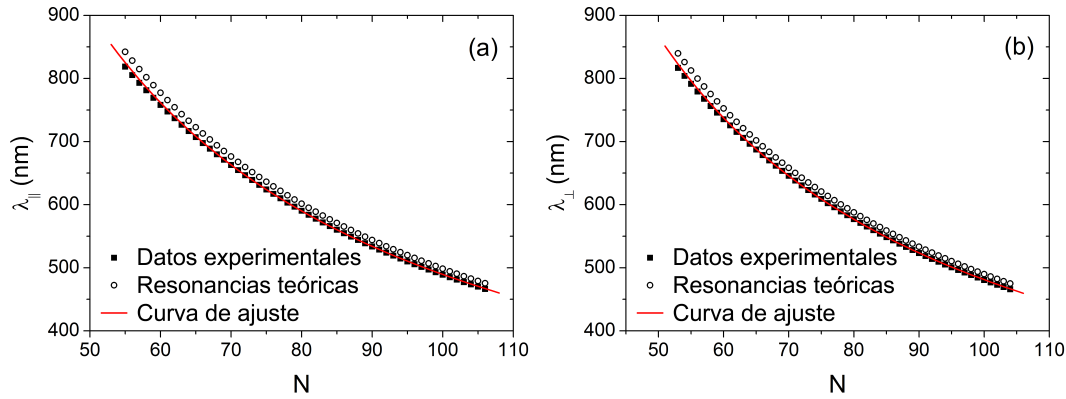


Figura 4.11: Longitud de onda de resonancia de la microbarra hexagonal frente al número de modo para las polarizaciones \parallel (a) y \perp (b). Los cuadrados sólidos corresponden a los valores experimentales, mientras que los círculos huecos representan los calculados a partir del camino óptico determinado geométricamente. La línea continua representa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.10).

Al contrario que en el caso de los modos de FP, para los de WG no es posible eliminar la dependencia con el número de modo. Por ello, como paso previo, primero se estimará el valor de N para cada λ haciendo uso de las ecuaciones (4.10) y (4.11) y del valor de L_{WG} obtenido geométricamente. De la comparación de las posiciones de los picos de resonancia obtenidos de esta forma con los medidos experimentalmente se identificará el correspondiente valor de N para cada λ . Las figuras 4.11 y 4.12 muestran los valores experimentales de la longitud de onda de resonancia de las microbarras hexagonal y rectangular, respectivamente, frente a su N estimado para cada polarización, junto con los calculados a partir del camino óptico obtenido geométricamente. Como puede verse, la correspondencia es bastante buena, lo que apoya la hipótesis de los WGM. Una vez indexados los modos de resonancia, es decir, conocido N para cada pico, se ha realizado el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones correspondientes (línea continua en las figuras 4.11 y 4.12), obteniéndose como resultado los caminos ópticos que se muestran en la tabla 4.2. Comparando estos valores con los obtenidos geométricamente (tabla 4.2) se observa una discrepancia de un 2% para la microbarra hexagonal, y un 9% para la rectangular, lo que permite adscribir las modulaciones observadas a resonancias puramente de WG, ya que todos los picos pueden explicarse a partir de las ecuaciones (4.10) y (4.11). La mayor discrepancia en la microbarra rectangular se debe probablemente en su mayor parte a la aproximación realizada al inicio de que

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

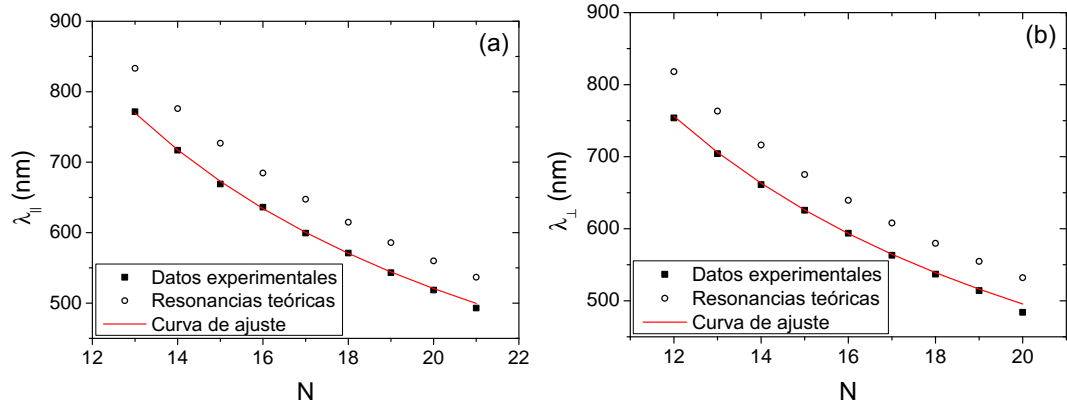


Figura 4.12: Longitud de onda de resonancia de la microbarra rectangular frente al número de modo para las polarizaciones \parallel (a) y \perp (b). Los cuadrados sólidos corresponden a los valores experimentales, mientras que los círculos huecos representan los calculados a partir del camino óptico determinado geométricamente. La línea continua representa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.10).

	L_{WG} - Ajuste	L_{WG} - Geométrico
Microbarra hexagonal	$23.3 \mu\text{m}$	$23.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$
Microbarra rectangular	$5.05 \mu\text{m}$	$5.50 \pm 0.06 \mu\text{m}$

Tabla 4.2: Camino óptico de los modos WG calculado a partir del ajuste de los picos de resonancia a las ecuaciones (4.10) y (4.11) (L_{WG} - Ajuste) y de la geometría de las microbarras (L_{WG} - Geométrico). Debido a la dependencia de n con λ no ha sido posible estimar el intervalo de incertidumbre de L_{WG} - Ajuste.

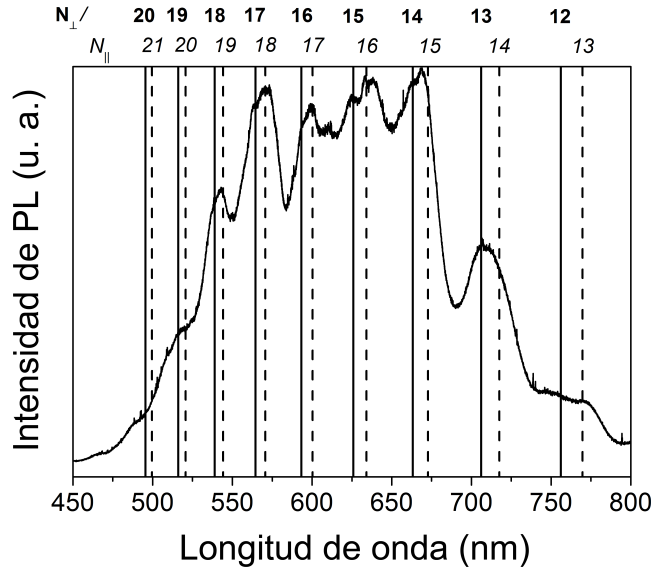


Figura 4.13: Longitudes de onda de resonancia calculadas a partir de L_{WG} del ajuste para ambas polarizaciones en la microbarra de sección rectangular, en comparación con su espectro de PL correspondiente (sin polarizar).

la cavidad era cuadrada en lugar de rectangular. Sin embargo, como puede verse en la figura 4.13, los máximos de resonancia calculados a partir del valor de L_{WG} del ajuste, y los observados en el espectro de PL sin polarizar de la microbarra concuerdan apropiadamente.

El elevado valor del camino óptico estimado en comparación con las longitudes de onda de resonancia ($L_{WG} \gg \lambda$) asegura la validez del modelo de ondas planas aquí usado. La posible contribución de modos de cuasi-WG al espectro de resonancia de la microbarra hexagonal ha sido descartada tras observar que el espectro derivado a partir de la ecuación (4.10), modificada para el camino óptico correspondiente, no encajaba adecuadamente con los picos observados experimentalmente. Además, dado que el ángulo de incidencia en estos modos es cercano a los 30° (el valor exacto depende del tipo de cara involucrada y de la anchura relativa entre las caras **a** y **b**), no es posible obtener TIRs para longitudes de onda superiores a los 600 nm, debido a que el índice de refracción del In_2O_3 es inferior a 2 en todo el intervalo espectral estudiado. Por tanto, el hecho de que no se observen cambios en la forma de los picos ni resonancias adicionales en el espectro de PL de las estructuras es una clara evidencia de que estos modos no contribuyen a las modulaciones observadas.

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

La ausencia de picos FP, cuya aparición sería esperable debido a las posibles reflexiones entre pares de caras paralelas, puede explicarse a partir del hecho de que las TIR son mucho más eficientes que las reflexiones en incidencia normal, en las que parte de la luz puede propagarse fácilmente al segundo medio, con la consiguiente pérdida de energía. En la microbarra hexagonal también debería ser posible observar modos de cuasi-WG. Su contribución aparentemente nula al espectro de PL puede explicarse a partir del hecho de que el ángulo de incidencia de estos modos está mucho más cerca del ángulo límite que el de los WG, lo que puede ocasionar mayores pérdidas. La mayor anchura de los picos observados en las microbarras rectangulares apunta en este sentido, dado que en ellas el ángulo de incidencia es menor ($\sim 45^\circ$) que en las hexagonales ($\sim 60^\circ$).

Una vez determinado el tipo de resonancia que origina las modulaciones, y habiendo identificado el número de modo de cada pico, es posible obtener, mediante el proceso inverso, un valor más preciso del índice de refracción de las microbarras. En este caso es posible utilizar tanto el camino óptico determinado geométricamente, como el calculado a partir del ajuste. En principio parece más razonable usar el valor geométrico, dado que para obtener el del ajuste fue necesario introducir un índice de refracción *ad hoc* a partir de la relación de dispersión publicada en la referencia [67]. Sin embargo, la dificultad para medir la sección transversal de las microbarras justo en el mismo punto en el que se realizaron las medidas de PL hace que sea útil obtener y comparar el índice de refracción usando ambos valores del camino óptico. Debido a la mayor incertidumbre en los picos de resonancia de la microbarra rectangular sólo se ha determinado n en la microbarra hexagonal. En la figura 4.14 se han representado los índices de refracción $n_{\text{geométrico}}$ y n_{ajuste} , obtenidos usando los correspondientes valores de L_{WG} , para cada polarización, así como el ajuste a la relación de dispersión de Cauchy. Como puede verse, el ajuste se desvía de los datos experimentales a partir de los 700 nm (del rojo al NIR), lo que no es sorprendente dado que la fórmula de Cauchy es sólo una aproximación, cuya validez está restringida únicamente a un rango de longitudes de onda limitado. Los parámetros A y B de la ecuación (4.3), calculados a partir del ajuste, se muestran en la tabla 4.3. El hecho de que los parámetros de ambas polarizaciones presenten valores compatibles entre sí dentro del intervalo de incertidumbre puede interpretarse como una evidencia de la ausencia de tensiones anisótropas en el interior de las estructuras [69].

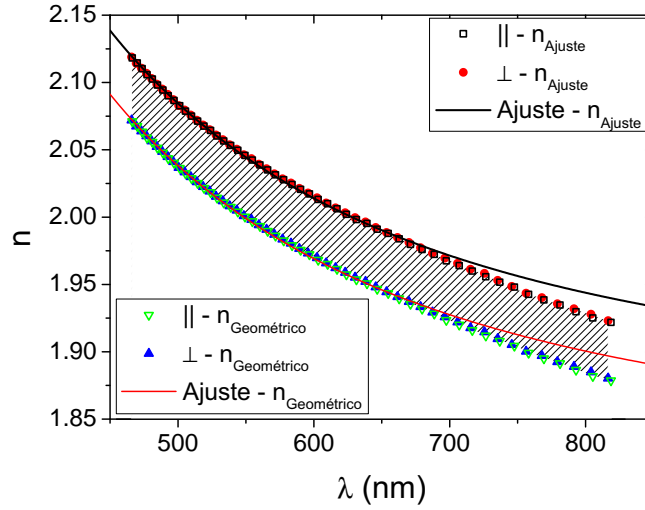


Figura 4.14: Índice de refracción de la microbarra hexagonal, calculado para ambas polarizaciones a partir del camino óptico experimental (Exp) y teórico (Theo). Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos a la relación de dispersión de Cauchy (ecuación (4.3)). Los parámetros de ajuste, A y B , han sido promediados a partir de los obtenidos para cada polarización.

	L_{WG} (Ajuste)		L_{WG} (Geométrico)	
	A	B (nm ²)	A	B (nm ²)
Polarización 	1.8530 ± 0.0009	$(579 \pm 3) \cdot 10^2$	1.8114 ± 0.0009	$(567 \pm 3) \cdot 10^2$
Polarización ⊥	1.8545 ± 0.0009	$(575 \pm 3) \cdot 10^2$	1.8131 ± 0.0008	$(563 \pm 2) \cdot 10^2$
Valor medio	1.8537 ± 0.0006	$(577 \pm 2) \cdot 10^2$	1.8122 ± 0.0006	$(565 \pm 2) \cdot 10^2$

Tabla 4.3: Parámetros de la relación de dispersión de Cauchy (ecuación (4.3)) de la microbarra hexagonal obtenidos a partir de la figura 4.14.

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

La región sombreada entre las curvas de $n_{\text{geometrico}}$ y n_{ajuste} en la figura 4.14 se corresponde con un intervalo de error del 2.2% para índice de refracción. La precisión en la determinación de n viene, por tanto, constreñida por la precisión de la medida del camino óptico. La similitud entre los valores del índice de refracción obtenidos aquí y el publicado por Dong y col. [67] confirma que la asignación del número de modo se realizó correctamente. Los valores publicados para el óxido de indio en película delgada [26, 27, 175], en micro- y nanoestructuras monocristalinas [67-69] y calculado teóricamente por medio de la teoría del funcional de densidad [28, 29], muestran una gran dispersión de valores a lo largo del espectro visible. Sin embargo, de todos ellos, los obtenidos para estructuras monocristalinas son muy parecidos a los presentados aquí [67-69].

La dependencia observada en la figura 4.7 de la posición de los máximos de resonancia con el grosor de la microbarra en el punto de medida es debida a la variación del camino óptico con el cambio de grosor. En la figura 4.15a se muestra la dependencia de L_{WG} , determinado geoméricamente, con el punto de medida (x) a lo largo del recorrido indicado en línea discontinua en la figura 4.15b. El punto de referencia $x = 0$ es el mismo que el de la figura 4.7. Con el fin de comprobar si el desplazamiento observado se corresponde con el esperado a partir del camino óptico medido en cada punto, se calculó la longitud de onda de resonancia para el modo $N = 87$, haciendo uso de la ecuación (4.10) y del índice de refracción, $n_{\text{geometrico}}$, determinado antes (figura 4.14). En la figura 4.7 se muestran los valores calculados, correspondientes a los cinco espectros representados. Como puede verse, el acuerdo entre los valores experimentales y los calculados es excelente. Estos resultados se reproducen en todos los espectros obtenidos en el intervalo de posiciones de $x = -65 \mu\text{m}$ a $x = 40 \mu\text{m}$, lo que demuestra de forma definitiva que las modulaciones observadas se deben a resonancias de modos de WG en el plano transversal de las microbarras. La capacidad de controlar la longitud de onda de resonancia mediante el simple hecho de cambiar la posición de medida puede abrir las puertas a interesantes aplicaciones como la fabricación de filtros ajustables, o sensores mecánicos.

Por último, se ha estudiado el factor de calidad y la fineza de la cavidad resonante formada por la microbarra. Ambos parámetros se usan para caracterizar la calidad de los resonadores, aunque su significado físico es diferente. El factor de calidad, o factor Q (Q), es una magnitud adimensional que mide la razón entre la energía que se almacena

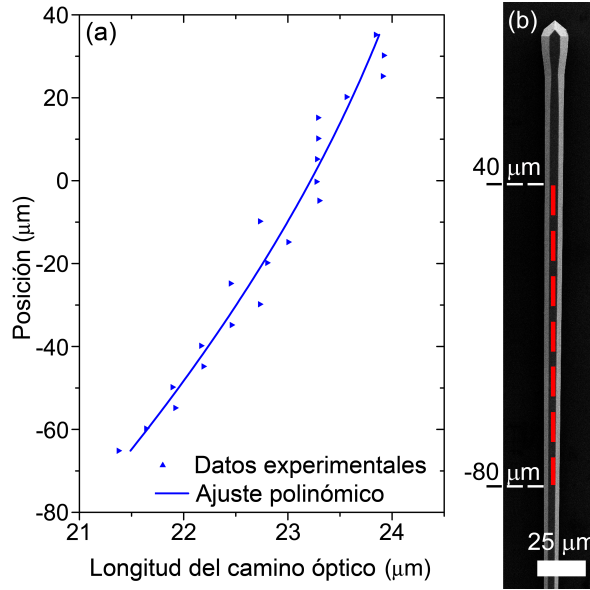


Figura 4.15: (a) Dependencia entre la longitud del camino óptico calculado a partir de medidas de SEM de la microbarra hexagonal mostrada en (b) con el punto de medida. (b) Imagen de SEM de la microbarra hexagonal en la que se muestra el intervalo de posiciones distintas en las que se han obtenido los espectros de PL (línea discontinua).

y la que se disipa en cada vuelta. También se puede interpretar como la ratio entre el tiempo de vida medio (τ) de un modo resonante y su periodo ($2\pi/\omega$):

$$Q = \omega\tau \quad (4.12)$$

Para valores elevados de Q esta ecuación puede reescribirse como:

$$Q \approx \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (4.13)$$

Siendo λ la longitud de onda del modo, y $\Delta\lambda$ su anchura a media altura en el espectro de resonancia. Esta última ecuación permite la estimación directa del factor Q a partir del espectro sin necesidad de medir el tiempo de vida medio de los modos de la cavidad.

La fineza (F) está relacionada directamente con la reflectividad de las paredes de la cavidad, y da una idea de la magnitud de las pérdidas de energía a través de sus bordes, sin tener en cuenta fenómenos de absorción o dispersión en el interior del resonador. Matemáticamente se define como [174]:

$$F = \frac{\Gamma}{\Delta\lambda} \approx \pi \frac{\sqrt{R}}{1 - R} \quad (4.14)$$

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

Donde Γ es la separación entre dos modos consecutivos y R es la reflectividad de las paredes de la cavidad.

La apreciable asimetría de los picos de resonancia, que presentan un hombro en la cola de bajas longitudes de onda (figura 4.6) dificulta la medida precisa de los factores F y Q . La forma asimétrica en los picos de resonancia se asocia habitualmente a la aparición de procesos no lineales, como la dispersión Raman estimulada [70], las inestabilidades termo-ópticas oscilantes [176] o el efecto Kerr (cambio del índice de refracción al aplicar un campo eléctrico) [177]. Algunos de ellos, como la dispersión Raman estimulada, suponen la obtención de ganancia óptica en el sistema, lo que sugiere que estas estructuras podrían tener interés en la fabricación de cavidades resonantes en láseres semiconductores.

Aunque las ecuaciones presentadas antes no tienen en cuenta la aparición de estos fenómenos, es posible hacer una estimación aproximada del valor de Q y F , asumiendo que dichos efectos no distorsionan demasiado los picos de resonancia. En el caso de la microbarra hexagonal esto da como resultado unos valores de $Q = 350$ y $F = 3.8$. Aunque estos valores pueden variar de una microbarra hexagonal a otra, el orden de magnitud es representativo de todas las estructuras de este tipo investigadas. En el caso de la microbarra rectangular la gran anchura a media altura de los picos hace que estos solapen demasiado, impidiendo una correcta estimación de los factores Q y F , aunque es evidente que éstos han de ser menores que los obtenidos en la microbarra hexagonal dado que los picos de esta última están mucho mejor definidos y son más estrechos.

Los estudios de las resonancias ópticas en microestructuras de In_2O_3 son muy limitados, y se reducen fundamentalmente a los trabajos realizados por el grupo de Dong. Estos autores observaron modulaciones en microcristales [67], microoctaedros [68] y microbarras hexagonales [69], y las asociaron a resonancias de FP, en el primer caso, y de WG en los dos últimos. Sin embargo, el reducido valor del factor Q que se deduce de la elevada anchura a media altura de sus picos de resonancia limita considerablemente el uso de estas estructuras en aplicaciones reales. Sin embargo, el valor de $Q = 350$ obtenido en las microbarras hexagonales aquí descritas sí permite pensar en su posible uso en dispositivos. Aunque este valor es menor que los publicados para otros resonadores semiconductores de alto Q , como el ZnO [71] o el Ga_2O_3 [178], es suficientemente alto como para poder ser usado en aplicaciones prácticas [179].

El valor de fineza, sin embargo, es bastante reducido ($F = 3.8$), lo que implica que durante el proceso de resonancia se producen grandes pérdidas de energía a través de las paredes de la microbarra. Existen básicamente tres mecanismos distintos responsables de las pérdidas de energía en un resonador dieléctrico: pérdidas en superficie, pérdidas radiativas y pérdidas en el interior del material [70, 180]. Las pérdidas en superficie se deben a la dispersión de la luz por las imperfecciones de la superficie. Las pérdidas radiativas por su parte se producen fundamentalmente en resonadores curvos de pequeñas dimensiones (elevada curvatura), debido a que en ellos no puede cumplirse completamente la condición de reflexión total interna, lo que hace que parte de la energía sea radiada al exterior del dieléctrico en cada vuelta. En microcavidades resonantes alargadas que presentan modos transversales en 2D, como las microbarras estudiadas aquí, también pueden darse pérdidas radiativas debido al acoplo de los modos resonantes con modos guiados, lo que produce la emisión de parte de la energía a lo largo del eje longitudinal de las mismas [181]. Por último, las pérdidas en el interior del material están causadas por procesos de absorción y de dispersión (Raman, Rayleigh o Brillouin). Además, aunque aquí no es necesario debido al sistema experimental usado, normalmente también hay que tener en cuenta una contribución extra a las pérdidas debido al acoplo de la cavidad resonante con la guía de onda encargada de introducir y/o extraer la luz en el interior de la cavidad. Determinar la contribución exacta de cada mecanismo a las pérdidas totales de energía no es un proceso directo a causa de la gran cantidad de variables a tener en cuenta. Sin embargo, el reducido valor de fineza medido en la microbarra hexagonal indica que gran parte de la energía se emite a través de la superficie de la misma en cada TIR, lo que apunta al mecanismo de dispersión en superficie como el mayor responsable de las pérdidas. El hecho de que sea posible caracterizar los espectros de resonancia sin necesidad de acoplar una guía de onda para extraerla apoya fuertemente a esta hipótesis. Además, como ya se vio en el capítulo 3, las microbarras de sección rectangular se caracterizan por presentar superficies escalonadas, más rugosas, lo que concuerda con las mayores pérdidas observadas en la microbarra rectangular examinada en esta sección. Respecto a las pérdidas en el interior del material, los resultados obtenidos en la caracterización de las propiedades de guiado de luz indican que éstas deben ser poco significativas. Por el contrario, las pérdidas radiativas pueden hacerse muy importantes cuando las longitudes de onda de los modos resonantes quedan por debajo de la longitud de onda de corte de los modos de

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE In_2O_3

propagación longitudinal de la microbarra, cuyo valor depende su tamaño y geometría [181]. Cuando se cumple esta condición la luz puede propagarse a lo largo del eje de la estructura hasta alcanzar los extremos, por los que escapa al exterior. Los resultados del guiado de luz indican que la longitud de onda de corte de la microbarra debe ser superior a 650 nm, por lo que no puede despreciarse la contribución del mecanismo de pérdidas radiativas a las pérdidas totales. Es interesante notar que en el caso de que el mecanismo de dispersión en superficie sea el dominante, ésto implicaría que es posible mejorar aun más la calidad de estas estructuras como resonadores ópticos mediante la obtención, por ejemplo, de caras más lisas.

Para acabar, surge la cuestión de porqué no se observan modulaciones de ningún tipo en la emisión catodoluminiscente, y sin embargo éstas dominan completamente los espectros de PL en las microbarras. Tessarek y col. [182] observaron un comportamiento similar en micro y nanobarras de GaN, cuyo factor Q disminuía un orden de magnitud en sus medidas de CL respecto a las de μ -PL. Una posible razón es que la emisión luminiscente obtenida mediante CL puede no ser suficientemente intensa como para activar procesos de ganancia óptica que sí podrían estar presentes durante la excitación fotoluminiscente. Estos procesos tienden a estrechar los picos de resonancia varios órdenes de magnitud, así como a incrementar la intensidad de los mismos [183], por lo que su activación podría ser condición necesaria para poder observar las modulaciones.

4.3. Conclusiones

A partir de las características de los espectros obtenidos en distintas microestructuras se ha determinado que éstas poseen, en general, una buena calidad cristalina, con una reducida concentración de vacantes de oxígeno. Por el contrario, el ensanchamiento en la cola de mayores energías de la banda centrada en 1.9 eV observado en las nanobarras de la muestra InO_3 , indica una mayor concentración de vacantes en estas estructuras. Las nanobarras presentan también un pico correspondiente a la emisión cercana al borde de banda, que se ha relacionado con transiciones donador-aceptor de acuerdo con lo publicado en la literatura. Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis postulada en el capítulo 3 de que la alta cinética de crecimiento de esta muestra, debida a la mayor sobresaturación, daba lugar a la formación de una mayor cantidad de defectos.

La presencia de un contraste característico de rectángulos claros y oscuros en las imágenes de CL pancromáticas de los microcristales y las microbarras se ha relacionado con la posible presencia de dislocaciones. Se ha comprobado que estos patrones aparecen siempre en las caras $\{100\}$, lo que puede indicar la formación preferencial de dislocaciones a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$. Además, se ha observado la aparición de otras inhomogeneidades asociadas a la presencia de codos, o cambios en la sección de las microbarras, que se han atribuido a la acumulación de defectos en dichas regiones.

Respecto a las resonancias ópticas, se ha comprobado que las microbarras hexagonales pueden actuar como buenos resonadores ópticos dentro del rango visible del espectro electromagnético, con un factor de calidad de $Q = 350$. Las resonancias observadas han sido identificadas de manera unívoca con modos de WG. El reducido factor de fineza de estas estructuras ($F = 3.8$) indica que existen grandes pérdidas a través de la superficie de las mismas, debido probablemente a rugosidades nanométricas inapreciables mediante el SEM, por lo que debería ser posible mejorar su capacidad de actuar como resonadores controlando las condiciones de crecimiento para obtener estructuras aun más lisas. La ausencia de resonancias ópticas en las medidas de CL se ha interpretado como una consecuencia de la menor excitación óptica inducida, en comparación con la que se consigue mediante PL, lo que impide la aparición de fenómenos de ganancia óptica.

Además, la dependencia observada de la longitud de onda de resonancia con el punto de la estructura explorado puede tener un gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones, bien para filtros ajustables, en los que podría seleccionarse la longitud de onda simplemente desplazando el punto de extracción de la luz sobre la microbarra, bien para sensores mecánicos, en los que se podrían monitorizar pequeños cambios de posición de la microbarra a partir de los desplazamientos de los picos en el espectro de resonancia.

Por último, los resultados de las resonancias han permitido también determinar el índice de refracción de las microbarras, cuyo valor entra dentro del intervalo de los publicados en la literatura, siendo especialmente parecido a los de otras microestructuras de alta calidad cristalina obtenidas por procedimientos similares. La similitud entre los valores para las dos polarizaciones se ha interpretado como una evidencia de la ausencia de tensiones anisótropas en las estructuras.

Capítulo 5

Caracterización *in situ* SEM de microbarras de In_2O_3

El estudio de las propiedades mecánicas de estructuras semiconductoras de baja dimensión, como las microbarras obtenidas aquí, ha ido ganando en interés durante los últimos años debido a su posible uso en sistemas micro y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS, Micro/Nanoelectromechanical Systems) tan diversos como sensores químicos, térmicos o de masa [184], nanointerruptores [185] o nanoradios [186], o en estudios del acoplo optomecánico [187, 188] aplicado a la fabricación de resonadores mecánicos con factor de calidad mejorado ópticamente [189, 190]. Aunque existen numerosos artículos que estudian las propiedades mecánicas de estructuras de baja dimensión fabricadas con diversos materiales semiconductores, tales como el B [191], el SiN [192], el Si [193, 194], o el SiC [195, 196], existen muy pocos trabajos en los que se investigue el módulo elástico de micro y nanoestructuras de óxidos semiconductores de interés tecnológico, aparte del ZnO. De entre todos ellos, el In_2O_3 podría ser un material prometedor para la fabricación de MEMS transparentes [62], como sensor microelectromecánico, gracias a su elevada estabilidad química [11], o como electrodo transparente en la próxima generación de pantallas flexibles. Además, la presencia simultánea de modos resonantes ópticos y mecánicos con un elevado factor de calidad podría ser de gran interés

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

para el estudio del acoplamiento optomecánico. Sin embargo, la información disponible en la literatura de las propiedades mecánicas del In_2O_3 masivo es muy limitada, y prácticamente nula cuando se desciende a la escala mesoscópica.

En este capítulo se investigan, por medio de técnicas *in situ* en un SEM, el módulo de Young de las microbarras de In_2O_3 (muestra InO1), así como sus propiedades como resonadores mecánicos. Las técnicas *in situ* presentan la ventaja de que permiten observar directamente y prácticamente en tiempo real el comportamiento de las estructuras estudiadas durante las medidas. Esto posibilita el establecimiento de relaciones causa-efecto que de otra forma han de deducirse de forma indirecta, como puede ser la aparición de inestabilidades, procesos de fractura, deformaciones, etc. También facilitan la determinación de las dimensiones de las estructuras, necesarias, en este caso, para el cálculo de su módulo de Young, sin necesidad de recurrir a otras técnicas. Además, la cámara del SEM provee directamente de las condiciones de alto vacío necesarias para evitar fenómenos de fricción con la atmósfera durante las medidas de resonancia mecánica.

El capítulo se ha dividido en dos partes o secciones. En la primera se determina el valor del módulo de Young de las microbarras a partir de su frecuencia de resonancia, y se estudia su desempeño como resonadores mecánicos a través de su factor de calidad. Para ello se las hace oscilar en el interior del SEM aplicando un campo eléctrico alterno inducido por dos electrodos planoparalelos. El módulo de Young así obtenido se compara con el determinado por medio de tests de doblado en un AFM, con el fin de comprobar la fiabilidad de las medidas. Además, en esta parte se aprovecha la configuración de electrodos planoparalelos para hacer también una estimación de la función de trabajo de las estructuras. Esta configuración presenta limitaciones respecto al tipo de muestras que pueden estudiarse, por lo que en la segunda sección se explora una configuración alternativa consistente en dos electrodos cilíndricos que se colocan paralelamente a las microbarras. En ella se estudia el efecto que la nueva geometría tiene sobre las oscilaciones y la frecuencia de resonancia de las microbarras, así como la influencia que tiene el tipo de anclaje en su factor de calidad.

5.1. Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

La configuración de electrodos planoparalelos empleada en esta parte para la caracterización de las microbarras presenta la ventaja de que esta geometría garantiza la uniformidad del campo eléctrico aplicado. Debido a las restricciones de espacio que impone esta configuración ha sido necesario separar para su estudio las microbarras de la barquilla de alúmina sobre la que crecen. Estas microbarras se fijan por uno de sus extremos a un sustrato de Si usando pintura de plata, de forma que el resto de la estructura sobresalga del sustrato. Después todo el sistema se embebe en el interior de uno de los dos electrodos para las medidas de resonancia (modo dinámico), o se fija sobre la plataforma del AFM para los test de doblado (modo estático). Para más detalles ver la sección 2.2.9.

5.1.1. Resultados

Medidas en modo dinámico

En el caso de las medidas en modo dinámico se hacen vibrar las microbarras por medio de un campo eléctrico alterno y se determina su módulo de Young a partir de la frecuencia de resonancia medida. La ecuación de ondas que gobierna la vibración transversal de una barra con un extremo fijo y otro libre, en ausencia de fuerzas externas, puede derivarse restringiendo el problema al caso oscilaciones pequeñas en una barra cuya sección es mucho menor que su longitud. En este caso [197]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) = -\rho A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (5.1)$$

Siendo y el desplazamiento lateral de un punto x de la barra, E su módulo de Young, I su segundo momento de área, ρ su densidad, A su sección y t el tiempo. Esta ecuación puede resolverse para las condiciones de contorno indicadas (un extremo anclado y otro libre), asumiendo que la barra es homogénea. En este caso, la frecuencia de vibración característica del sistema para modo i -ésimo viene dada por:

$$\nu_i = \frac{\alpha_i}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (5.2)$$

Donde ν_i es la frecuencia característica de cada modo, l es la longitud de la barra y α_i es una constante que depende del modo de oscilación y de la geometría de la microbarra.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

c	0	0.4	0.6	0.8	1.0
α_1	3.515	4.098	4.585	5.398	7.160

Tabla 5.1: Valores de la constante α para el primer modo de vibración en función del parámetro c de las ecuaciones (5.3a) y (5.3b).

La determinación del valor de α no es trivial en la mayoría de los casos, sin embargo, para ciertas geometrías el problema se simplifica considerablemente. Uno de estos casos es aquel en el que la sección y el segundo momento de área varían linealmente con x según:

$$S(x) = S_B \left(1 - c \frac{x}{l}\right) \quad (5.3a)$$

$$I(x) = I_B \left(1 - c \frac{x}{l}\right) \quad (5.3b)$$

Siendo S_B e I_B la sección y el segundo momento de área en el extremo anclado (base), y c un parámetro. En la tabla 5.1 se dan varios valores de α para el primer modo resonante en función de posibles valores de c [197].

En esta configuración se han estudiado varias microbarras con distinta geometría, de las cuales se han seleccionado tres microbarras tipo, representativas de cada una de las geometrías observadas. La primera, que será denominada como microbarra A, presenta sección hexagonal y grosor aproximadamente constante a lo largo de toda su longitud, mientras que las otras dos, llamadas B y C, presentan sección hexagonal o rectangular, respectivamente, y grosor variable, que aumenta desde la base (extremo anclado) hasta la punta (extremo libre). La figura 5.1 muestra la sección de cada una de las microbarras medida en distintas posiciones a lo largo de su eje longitudinal. El punto $x = 0$ corresponde a la base de las estructuras. Como se puede ver, existen algunas desviaciones respecto a la tendencia lineal descrita en la ecuación (5.3a), sin embargo, más adelante se comprobará que esta aproximación es lo suficientemente buena como para obtener valores del módulo de Young con una desviación inferior al 15 %. En las gráficas se indican los valores de c y α derivados del ajuste lineal (línea continua). En el ajuste de las microbarras A y C se dejaron fuera los puntos de los extremos que presentaban una mayor desviación respecto a la tendencia lineal. Además de estas tres microbarras en algunos casos se hará referencia a una cuarta barra (D), cuya geometría es similar a la de la microbarra B, pero cuyo grosor aumenta desde

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

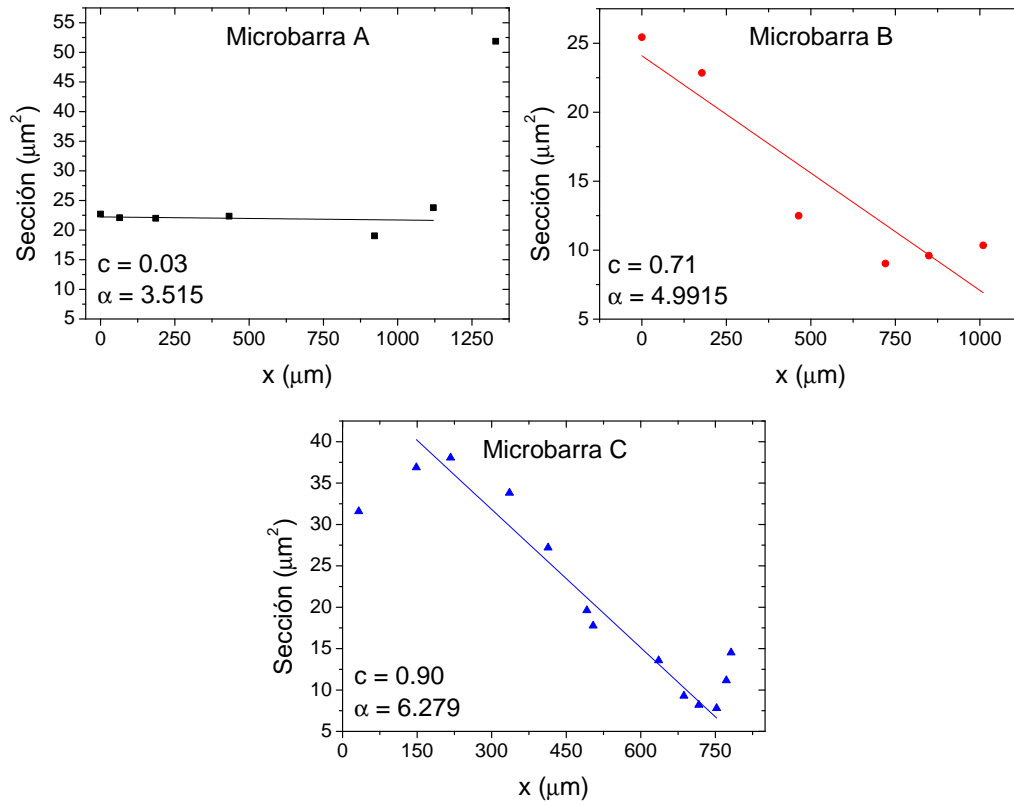


Figura 5.1: Variación de la sección de las microbarras a lo largo de su eje longitudinal. El origen está referido al punto de anclaje de las estructuras. La línea continua representa el ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación (5.3a). En cada curva se indica los respectivos valores de los parámetros c y α estimados a partir del ajuste.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

la punta hasta la base. Aunque esta última característica impide la determinación de su módulo de Young usando la aproximación de la ecuación (5.3a), resulta útil para discutir ciertos fenómenos observados en todas las estructuras, pero que han resultado ser más evidentes en la microbarra D.

Al aplicar una diferencia de potencial constante entre los electrodos, las microbarras se cargan eléctricamente, con la mayoría de la carga distribuida en la punta a causa de su geometría. Superpuesto a este potencial se aplica otro alterno con una amplitud de $V_{AC} = 5$ V y se hace un barrido de frecuencias entre 1 Hz y 200 kHz para hallar la frecuencia de resonancia del primer modo. En presencia de una fuerza externa periódica las microbarras comenzarán a vibrar con una amplitud que depende de la frecuencia, ν , según:

$$y_0 = \frac{A}{\sqrt{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \gamma^2}} \quad (5.4)$$

Donde A es una constante que depende de la intensidad de la fuerza y de la inercia de la barra, y γ es la constante de atenuación del sistema. La amplitud máxima, y por tanto la condición de resonancia, se alcanza cuando $\nu \approx \nu_i$, si $\gamma \ll \nu_i$, por lo que a partir de la frecuencia de resonancia y la ecuación (5.2) es posible determinar el módulo de Young de la barra. En la configuración de electrodos planoparalelos el campo inducido viene dado directamente por el cociente entre el potencial y la distancia (d) entre electrodos, de modo que la fuerza aplicada puede calcularse como:

$$\begin{aligned} \frac{F}{d} = C\alpha_p^2 \left[(\Delta\phi + eV_{DC})^2 + \frac{e^2 V_{AC}^2}{2} + \right. \\ \left. + 2eV_{AC}(\Delta\phi + eV_{DC}) \sin(2\pi\nu t) + \frac{e^2 V_{AC}^2}{2} \sin(4\pi\nu t) \right] \quad (5.5) \end{aligned}$$

Donde C es una constante, α_p es la polarizabilidad de la barra y $\Delta\phi$ es la diferencia entre la función de trabajo de la barra y la del electrodo. De esta ecuación, los dos primeros términos del corchete corresponden a una fuerza constante que sólo produce una deflexión en la barra. Los otros dos términos, en cambio, sí hacen oscilar la barra, cada uno con una frecuencia distinta: ν y 2ν . Esto hace que pueda alcanzarse la condición de resonancia para una frecuencia $\nu = \nu_i$, o $\nu = \nu_i/2$. Dado que el término de 2ν no depende de V_{DC} , es posible discriminar cuál de las dos frecuencias está en resonancia con la frecuencia característica del sistema variando el valor de V_{DC} y observando si cambia la amplitud de vibración.

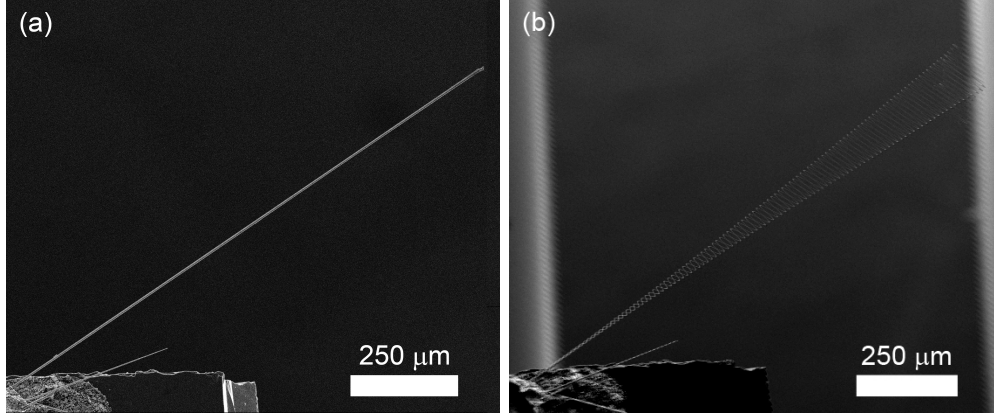


Figura 5.2: Imágenes de SEM de la microbarra A estática (a) y vibrando a la frecuencia de su primer modo resonante bajo efecto de un potencial alterno $V_{AC} = 5$ V (b).

En las figuras 5.2a y 5.2b se muestran las imágenes de SEM de la microbarra A estática, y vibrando en resonancia a una frecuencia de $\nu = 1965.8$ Hz. La amplitud de vibración se mide directamente a través de la imagen del SEM, para varios valores de frecuencia en torno a la frecuencia de resonancia. Los máximos de amplitud correspondientes a $\nu = \nu_i/2$, debidos al término independiente de V_{DC} en la ecuación (5.5), se descartaron tras comprobar que la amplitud de oscilación no variaba al cambiar el valor de V_{DC} . En la figura 5.3 se muestran las curvas del primer modo resonante obtenidas para cada una de las microbarras. Como se puede apreciar, cada curva presenta dos máximos de amplitud, que se corresponden con la vibración de las microbarras según los dos ejes principales de inercia (ver figura 5.3d). Dado que todos los máximos de resonancia obtenidos corresponden al primer modo de oscilación, se ha denotado, por simplicidad, ν_1 y ν_2 a las frecuencias de resonancia correspondientes a cada eje principal. Esta notación se mantendrá el resto del capítulo. Los módulos de Young y los factores de calidad estimados para cada barra a partir de las curvas de resonancia se muestran, junto con los parámetros geométricos de las mismas, en la tabla 5.2. Para los cálculos se ha usado $\rho = 7179$ kg/m³ como valor de la densidad del In_2O_3 [23]. El valor promedio del módulo de Young obtenido a partir de estas medidas es de $E_{dinamico} = 145 \pm 13$ GPa.

Todos los picos de resonancia presentan un cierto grado de desviación respecto al comportamiento esperado en las colas de altas y bajas frecuencias. En la figura 5.4a se muestra el espectro de resonancia de la microbarra D, en el que pueden apreciarse

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

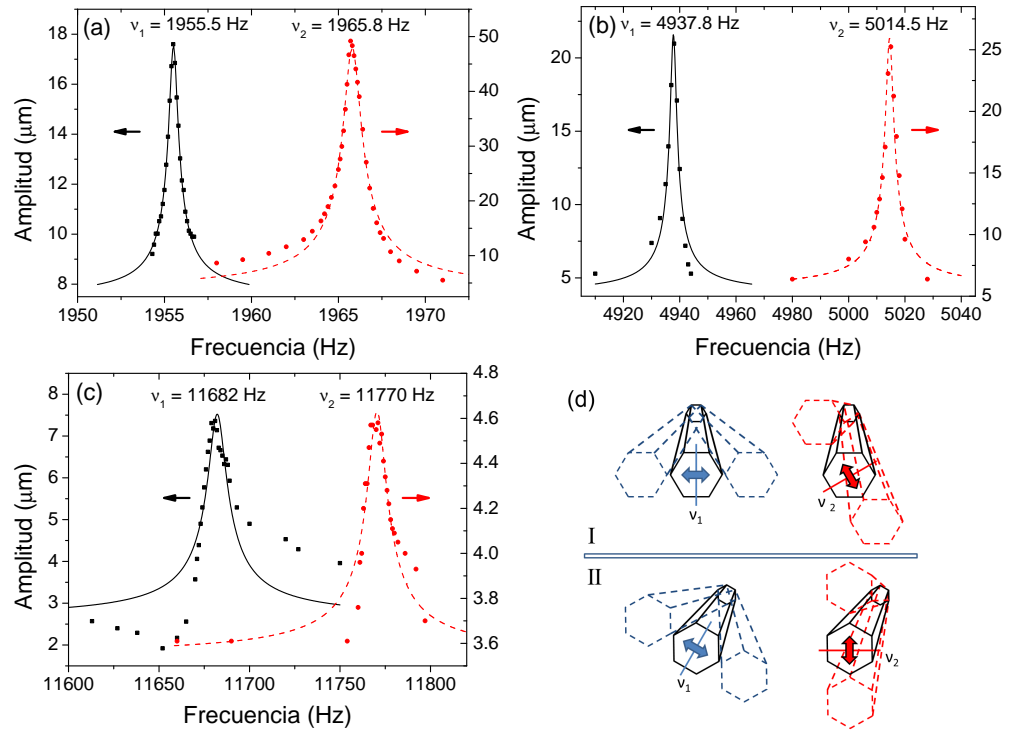


Figura 5.3: (a-c) Espectros de resonancia de las microbarras A-C, respectivamente. Los subíndices denotan los correspondientes ejes principales de vibración. Las líneas muestran el ajuste a la ecuación (5.4). (d) Esquema de los dos ejes principales de vibración. En función del plano de proyección de la imagen podrá observarse la vibración según ambos ejes, o sólo según uno de ellos.

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

	Microbarra		
	A	B	C
Sección transversal	Hexagonal	Hexagonal	Rectangular
Dirección de crecimiento	[111]	[111]	[100]
l (μm)	1330 ± 10	1010 ± 10	782 ± 10
S_B (μm^2)	22.79 ± 0.32	25.4 ± 1.6	31.6 ± 2.5
c	0.03 ± 0.10	0.84 ± 0.11	0.897 ± 0.072
ν_1 (Hz)	1955.5 ± 0.1	4938 ± 1	11682 ± 1
ν_2 (Hz)	1965.8 ± 0.1	5015 ± 1	11770 ± 1
E_1 (GPa)	150 ± 11	141 ± 11	151 ± 9
E_2 (GPa)	152 ± 11	146 ± 11	131 ± 8
Q_1	$(3.78 \pm 0.14) \cdot 10^3$	$(2.17 \pm 0.42) \cdot 10^3$	$(1.18 \pm 0.26) \cdot 10^3$
Q_2	$(2.23 \pm 0.10) \cdot 10^3$	$(1.80 \pm 0.28) \cdot 10^3$	$(1.17 \pm 0.18) \cdot 10^3$
F_{min} ($\text{N}/\text{Hz}^{1/2}$)	$3.79 \cdot 10^{-15}$	—	—

Tabla 5.2: Parámetros físicos obtenidos a partir de las resonancias mecánicas inducidas mediante un campo eléctrico. l es la longitud total de las microbarras, S_B su sección en la base, c el parámetro de ajuste a la ecuación (5.3) de la sección de las microbarras, ν_n es su frecuencia de resonancia a lo largo del eje n , E es su módulo de Young, Q su factor de calidad y F_{min} la fuerza mínima detectable.

claramente dos mínimos de amplitud, centrados en torno a 2116 y 2148 Hz. El resto de microbarras estudiadas presenta mínimos de antirresonancia similares, que aparecen siempre a frecuencias cercanas a las de resonancia. En las figuras 5.4b-5.4d se muestran varias imágenes de SEM de la microbarra A en estado de reposo, y excitada a dos frecuencias distintas, una muy alejada de cualquier máximo de resonancia ($\nu = 18000$ Hz), y otra justo para el valor de frecuencia antirresonante ($\nu = 1973.6$ Hz). Como puede apreciarse, lejos de la condición de resonancia la microbarra oscila con una amplitud no nula de $4.74 \mu\text{m}$ (flechas rojas), mientras que a la frecuencia de antirresonancia la amplitud de oscilación se reduce hasta desaparecer (flechas negras). Las zonas borrosas en la figura 5.4d son debidas al campo eléctrico alterno, que deflecta el haz de electrones del SEM. Tanto los valores de la frecuencia de resonancia como los de antirresonancia parecen depender del voltaje DC aplicado. En el caso de la frecuencia de resonancia el cambio es independiente de la polaridad, y para una diferencia de 50 V en el valor de V_{DC} se observa un cambio de tan sólo 1 Hz en la frecuencia de resonancia, lo que supone menos de un 0.1 % respecto al valor total. Por el contrario, la frecuencia de antirresonancia sí es sensible a la polaridad del voltaje V_{DC} , y se observan desplazamientos

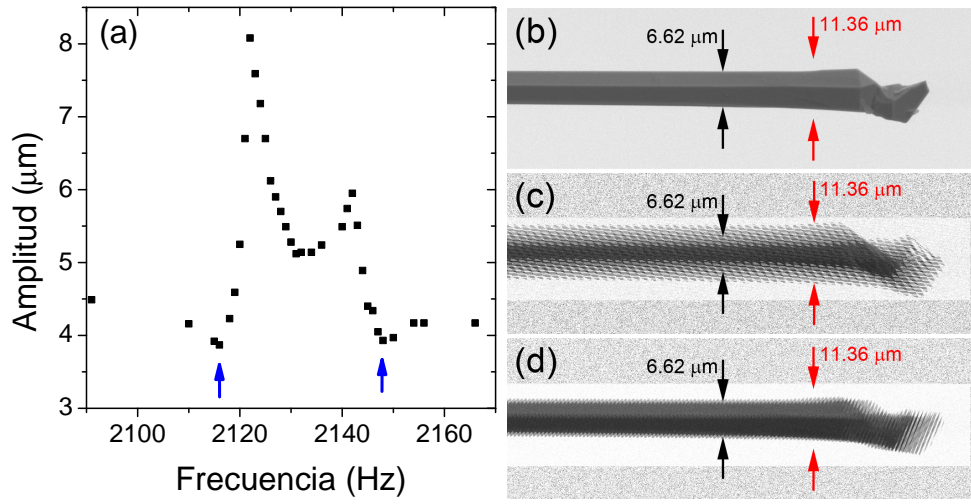


Figura 5.4: (a) Comparación con los puntos experimentales obtenidos en una microbarra (distinta de las otras tres estudiadas). Las flechas azules indican la presencia dos mínimos de antirresonancia. (b-d) Imágenes de SEM de la microbarra A mostrando la microbarra en reposo (b), vibrando a una frecuencia de 18000 Hz, muy alejada de la frecuencia de resonancia (c) y al aplicar una frecuencia de 1973.6 Hz, correspondiente a su pico antirresonante (d). Las flechas negras indican el grosor de la microbarra en reposo, mientras que las rojas señalan la amplitud de vibración lejos de la condición de resonancia.

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

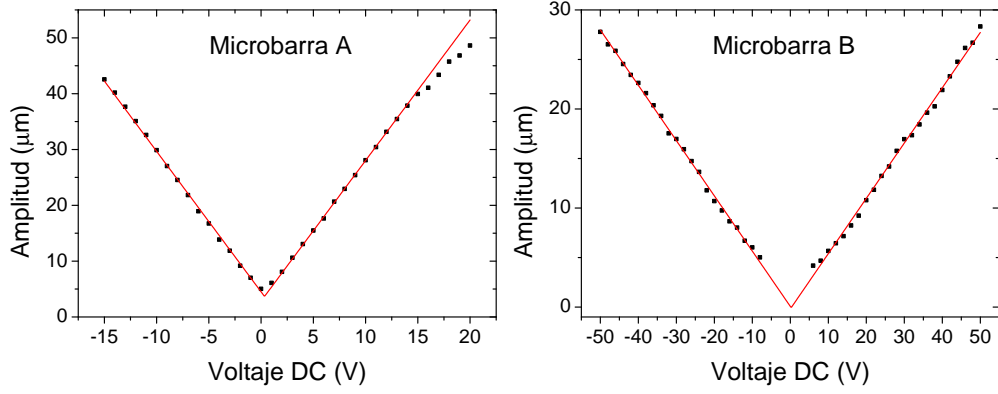


Figura 5.5: Amplitud de oscilación frente voltaje DC de las microbarras A y B. Los datos se ajustan a una dependencia lineal con el valor absoluto de V_{DC} (línea continua). A partir del ajuste puede determinarse el voltaje que minimiza la amplitud, y que equivale a $\Delta\phi$.

de hasta 59 Hz al variar el voltaje de -50 a 50 V.

La dependencia del tercer término de la ecuación (5.5) con $(\Delta\phi + eV_{DC})$ puede usarse también para determinar la función de trabajo de las estructuras, ya que cuando $\nu = \nu_i$ la amplitud de vibración se minimiza para $eV_{DC} = -\Delta\phi$, lo que permite determinar ϕ_{barra} conocida $\phi_{electrodo}$. En la figura 5.5 se observa la dependencia lineal entre la amplitud de oscilación de las microbarras A y B, y el valor absoluto del potencial DC aplicado. Debido a la reducida amplitud de oscilación de la microbarra C no pudo extenderse el estudio a esta estructura. A partir de los ajustes a los datos experimentales (línea continua en las figuras) se obtuvo el valor de V_{DC} que minimiza la amplitud, dando como resultado una diferencia de funciones de trabajo entre el electrodo y las microbarras de $\Delta\phi_A = 0.33 \pm 0.03$ eV y $\Delta\phi_B = 0.22 \pm 0.10$ eV. La función de trabajo del Au depende de la orientación cristalográfica de su superficie, con valores que oscilan entre los 5.31 eV y los 5.45 eV para las superficies (111) y (100), respectivamente [23]. Debido a la naturaleza policristalina del electrodo de Au, se ha usado el valor promedio, $\phi_{electrodo} = 5.39$ eV, con una incertidumbre de ± 0.08 eV, por lo que los valores finales de la función de trabajo de las microbarras A y B, son $\phi_A = 5.060 \pm 0.085$ eV y $\phi_B = 5.17 \pm 0.13$ eV.

En el caso de la microbarra A, se estudió también el cambio de la frecuencia de resonancia con la masa. Originalmente esta microbarra presentaba un apéndice en su extremo (figura 5.6a) y una frecuencia de resonancia de $\nu' = 1807.9$ Hz. Tras eliminar el

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

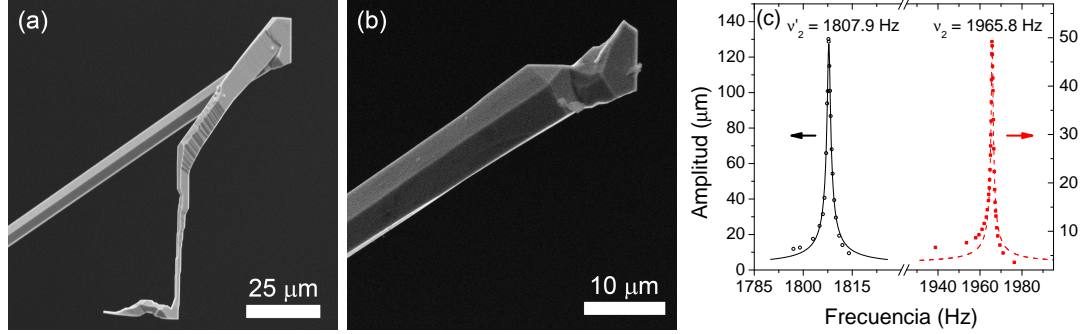


Figura 5.6: (a y b) Imágenes de SEM de la microbarra A antes y después de eliminar el apéndice de la punta, respectivamente. (c) Espectros de resonancia obtenidos antes (ν'_2) y después de retirar el apéndice (ν_2), para el primer modo y según el segundo eje principal. Las líneas muestran el ajuste a la ecuación (5.4).

apéndice (figura 5.6b) se volvió a determinar la frecuencia de resonancia para el mismo modo, obteniéndose el valor de $\nu = 1965.8$ Hz. En la figura 5.3a se muestran las curvas de resonancia correspondientes a cada caso. Conocido el valor de la masa del apéndice puede hacerse una estimación de la sensibilidad de las microbarras como sensores de masa, tal y como se discutirá más adelante en la sección 5.1.2.

Medidas en modo estático

Debido a la variación prácticamente nula del grosor de la microbarra A, ésta es especialmente adecuada también para la determinación del módulo de Young a partir de tests de doblado en el AFM. Las medidas en modo estático se fundamentan en la dependencia entre la deformación producida en una barra al aplicar una fuerza constante en uno de sus extremos, y su módulo de Young. Para el caso estático la ecuación que gobierna el sistema es la misma que la del caso dinámico, pero sustituyendo el término inercial (segundo miembro en la ecuación (5.1)) por la fuerza aplicada [195]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) = F \delta(a - x) - f \quad (5.6)$$

Donde F es la fuerza, aplicada en el punto x de la barra, $\delta(a - x)$ es la función delta de Dirac centrada en a , y f corresponde a la fuerza de rozamiento, que puede despreciarse en este sistema. Si la barra es homogénea y posee sección constante esta ecuación

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

diferencial puede integrarse, quedando:

$$F(x, y) = 3EI \frac{y}{x^3} + C(x) \quad \longrightarrow \quad \frac{dF(x, y)}{dy} = \frac{3EI}{x^3} = k_{barra}(x) \quad (5.7)$$

Donde $C(x)$ es un parámetro que depende del punto de aplicación de la fuerza. La ecuación (5.7) establece una relación lineal entre la fuerza y el desplazamiento lateral, cuya pendiente, k_{barra} , determina la constante elástica del sistema y viene dada únicamente por el módulo de Young de la barra, su segundo momento de área y la distancia al punto de anclaje.

La dependencia de la constante elástica con el cubo de la distancia al punto de anclaje supone una fuerte dependencia del error de la medida de E con x . Para reducir dicho error se puede medir k_{barra} en diferentes puntos a lo largo de las estructuras y ajustar su valor a una ecuación del tipo:

$$k_{barra} = \frac{A}{(B + x)^3} \quad (5.8)$$

Donde B da cuenta del error de cero al medir la distancia entre el punto de aplicación y el anclaje, y A es un parámetro a partir del cual puede calcularse E ($A = EI$).

Dado que en el AFM se deforman tanto la microbarra como el cantilever durante las medidas de fuerza-desplazamiento ($F - y$), el sistema se comporta como si estuviera formado dos muelles acoplados en serie, cada uno con su propia constante elástica, de forma que la constante elástica del sistema completo, K_{eff} , viene determinada por:

$$K_{eff} = \frac{k_{barra}k_c}{k_{barra} + k_c} \quad \longrightarrow \quad k_{barra} = \frac{k_c K_{eff}}{k_c - K_{eff}} \quad (5.9)$$

Donde k_c es la constante elástica del cantilever. A partir de la pendiente de las curvas $F - y$ es posible, por tanto, determinar K_{eff} y, conocido k_c , calcular k_{barra} .

Los tests de doblado se realizaron en siete puntos distintos de la microbarra, separados $5 \mu\text{m}$ entre sí. Para maximizar la sensibilidad del sistema se escogió una región cuya constante elástica fuera similar a la del cantilever usado durante las medidas. Teniendo en cuenta el valor de $k_c = 0.17 \text{ N/m}$ obtenido tras la calibración de la punta, dicha región se estimó en torno a las $455 \mu\text{m}$ respecto al punto de anclaje. En la figura 5.7a se muestran las curvas de fuerza frente a desplazamiento ($F - y$) obtenidas en los dos extremos y en el centro del rango de posiciones explorado. Como puede verse, a medida que se acerca el punto de medida a la base de la estructura la pendiente, y por tanto la

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

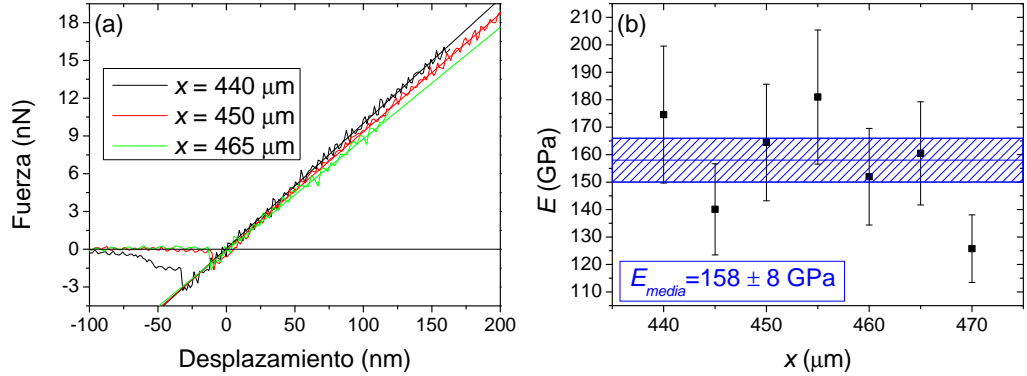


Figura 5.7: (a) Curvas de fuerza frente a desplazamiento obtenidas en los dos extremos de la región de la microbarra explorada, y en el centro. Las líneas rectas representan el ajuste lineal a los datos experimentales. (b) Valores del módulo de Young obtenidos a partir de las curvas de fuerza-desplazamiento en función del punto de medida. La región rallada corresponde al valor medio del módulo de Young junto con su incertidumbre.

constante elástica de la microbarra, aumenta. Los valores del módulo de Young obtenidos a partir de las siete curvas $F - y$ se han representado en la figura 5.7b. La línea azul corresponde al valor promedio de $E_{\text{estatico}} = 158 \pm 8 \text{ GPa}$.

5.1.2. Discusión de los resultados

Los valores del módulo de Young determinados a partir de las medidas en modo dinámico para las tres microbarras son muy similares entre sí, con una diferencia de valores inferior al 15 %, y compatibles dentro del intervalo de incertidumbre. Aunque el módulo de Young de un material puede variar debido a cambios en su distribución de defectos, es de esperar que su valor sea aproximadamente el mismo en todas las estructuras obtenidas en un mismo tratamiento (siempre que no existan efectos de tamaño), por lo que estos resultados confirman la validez de la aproximación realizada inicialmente de que la sección de las microbarras disminuía linealmente con la distancia al punto de anclaje. Respecto a la comparación entre las medidas en modo dinámico y las realizadas en modo estático, se observa una diferencia de valores medios de un 8 %, pero si se comparan sólo los valores obtenidos para la microbarra A, de la que proceden las medidas en modo estático, dicha diferencia se reduce a un 4 %. La reproducibilidad en los valores del módulo de Young determinados mediante estas dos técnicas demuestra, por tanto, la idoneidad del método de caracterización *in situ* aquí desarrollado.

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

A pesar de la escasa información relativa al módulo de Young del In_2O_3 disponible en la literatura, es posible comparar los valores obtenidos con el determinado en algunos trabajos. Schoeller [30] obtuvo, a partir de medidas de nanoindentación dinámica en películas gruesas policristalinas, un valor de $E = 105$ GPa para el In_2O_3 masivo. A partir de las constantes elásticas calculadas de forma teórica por Walsh y col. [21] es posible deducir un valor del módulo de Young de 206 GPa. Del mismo modo, a partir del módulo de compresibilidad determinado de forma experimental por Liu y col. [31] y teórica por Fuchs y Bechstedt [35], se pueden obtener los valores de $E = 210$ GPa y $E = 187$ GPa, respectivamente, usando el coeficiente de Poisson hallado por Zhang y col. [198]. Por otro lado, en trabajos relativos al ITO los valores del módulo de Young publicados varían dentro del rango de 103-190 GPa [199, 200]. Todos estos valores son cercanos al promedio de 145 GPa obtenido aquí.

Gracias a que las direcciones de crecimiento de las microbarras hexagonales y rectangulares son distintas, es posible utilizar los datos recopilados en la tabla 5.2 para estudiar posibles cambios en el módulo de Young de las microbarras en función de su dirección de crecimiento [201]. La similitud entre los valores obtenidos para las microbarras hexagonales (dirección [111]) y la rectangular (dirección [100]) indican que el módulo de Young es independiente de la dirección de crecimiento, lo que es consistente con la alta simetría del sistema bcc del In_2O_3 , en el que no es de esperar grandes anisotropías. Además, esta similitud puede interpretarse también como una evidencia de la ausencia de tensiones internas en las estructuras, en buen acuerdo con los resultados de resonancias ópticas de la sección 4.2.

Un aspecto interesante de las curvas de resonancia obtenidas es su asimetría, debida a la presencia de mínimos de antirresonancia en las cercanías de los máximos de amplitud. La similitud entre los valores del módulo de Young determinados por distintas técnicas, y en microbarras con distintos grados de asimetría, garantiza que las desviaciones observadas en las curvas respecto al comportamiento esperado no influyen de forma determinante en la caracterización del módulo de Young. La presencia de antirresonancias suele estar asociada a procesos cuyas frecuencias de resonancia están próximas entre sí. Debido a que la fase de las vibraciones sufre un cambio brusco en las cercanías de la frecuencia de resonancia, la región espectral entre dos modos consecutivos presenta dos contribuciones a su amplitud con distinta fase (ver figura 5.8). En función de la fase relativa entre ambos modos se puede producir interferencia cons-

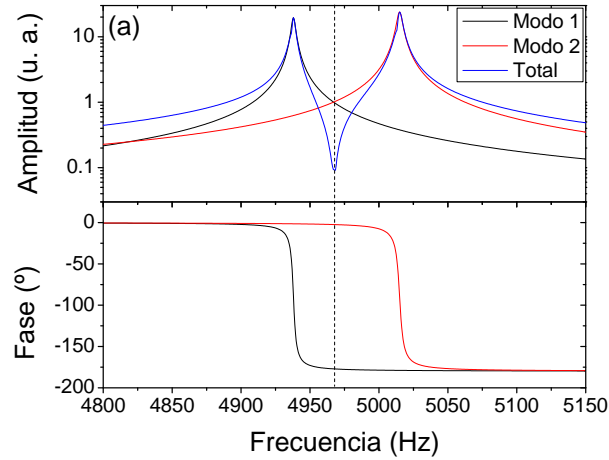


Figura 5.8: (a) Curvas de amplitud y fase de las oscilaciones calculada para dos modos de resonancia consecutivos. La línea punteada indica la frecuencia de antirresonancia, correspondiente al punto en que las amplitudes de ambos modos se igualan. Nótese el empleo de la escala logarítmica en la gráfica de la amplitud.

tructiva o destructiva. En este último caso, cuando la amplitud de oscilación de ambos modos se iguala, la amplitud total se hace nula y se obtiene un mínimo de antirresonancia. La presencia de dos picos en las curvas de resonancia podría sugerir que éstos son los responsables de la aparición de los mínimos de antirresonancia. Sin embargo, ésto sólo podría explicar la presencia de un mínimo, que, además, debería aparecer entre ambos máximos de resonancia. Tal y como puede verse en la figura 5.4a ninguna de estas dos condiciones se cumplen, por lo que el origen de la antirresonancia ha de ser otro distinto. Se ha explorado la posibilidad de que la excitación de resonancias longitudinales, difícilmente apreciables en el SEM, pudiera dar lugar a la aparición de los picos de antirresonancia, pero al realizar los cálculos con la ecuación correspondiente [197] y la geometría de las microbarras se obtuvieron valores para el primer modo de vibración del orden de los MHz, muy por encima de las frecuencias aquí involucradas, por lo que también se han descartado. Otro posible origen puede residir en la naturaleza del anclaje, que podría presentar frecuencias específicas de absorción de la energía mecánica, pero ello no explicaría la elevada dependencia de la frecuencia de antirresonancia con el potencial DC. Por tanto, la procedencia de las antirresonancias observadas permanece como una cuestión abierta, aunque, como se verá en la siguiente sección, su origen parece relacionado con la configuración de los electrodos aquí usada.

El factor de calidad viene determinado, en el caso de las resonancias mecánicas,

5.1 Módulo de Young, factor Q y función de trabajo de las microbarras de In_2O_3

según:

$$Q \simeq \frac{\nu}{2\gamma} \quad (5.10)$$

Donde γ es la constante de atenuación, obtenida a partir del ajuste de los puntos experimentales a la ecuación (5.4). Pese a la forma asimétrica de los picos de resonancia, es posible dar una estimación de su factor de calidad en base al valor de γ calculado en cada caso. Como se aprecia en la tabla 5.2, los valores del factor Q obtenidos oscilan entre los 1180 y los 3780. Aunque el factor Q en los resonadores mecánicos suele depender fuertemente del tamaño de los mismos, disminuyendo a medida que se reduce su tamaño [196], los valores típicos que pueden encontrarse en la literatura para resonadores micro y nanométricos de tipo cantilever van desde unas pocas decenas hasta valores del orden de 10^4 [202-208]. Esto hace de las microbarras de In_2O_3 un material muy prometedor para la fabricación de resonadores microelectromecánicos con vistas a aplicaciones como sensores. En este sentido resulta interesante analizar el cambio de la frecuencia de resonancia con la masa de la punta de la microbarra A (figura 5.6). Aunque se desconoce la masa del apéndice eliminado, a partir de las imágenes de SEM se puede hacer una estimación muy somera, usando el valor de densidad dado antes, lo que arroja un valor máximo de la masa de $6 \cdot 10^{-9}$ g o 6 ng. Asumiendo una respuesta lineal [209] y teniendo en cuenta el cambio de 158 Hz en la frecuencia de resonancia puede estimarse un límite de detección de ~ 40 pg (para una anchura a media altura de 1Hz). Los límites de detección en resonadores micromecánicos en vacío varían de unos pocos picogramos hasta los femtogramos [209, 210], aunque estos valores pueden reducirse aun más al reducir las dimensiones de los resonadores a la escala nanométrica [184], alcanzando valores de hasta los yoctogramos (10^{-24} g) [211]. Uno de los factores que puede influir considerablemente en el factor de calidad, y por tanto en el límite de detección y la sensibilidad, es la naturaleza del anclaje. En este caso, la pintura de plata usada para fijar las estructuras al sustrato de Si puede disipar parte de la energía mecánica almacenada por las microbarras, por lo que es de esperar que los valores del factor Q y el límite de detección sean mejores en las microbarras que aun se encuentran unidas a la barquilla de alúmina.

Por otro lado, la dependencia observada entre la frecuencia de resonancia y el voltaje DC podría estar relacionada con la fuerza tensión que ejerce el campo constante sobre las microbarras. Perisanu y col. [196] comprobaron que la frecuencia de resonancia de cualquier cantilever que oscila bajo el efecto de un campo eléctrico alterno, como

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

sucede aquí, depende del voltaje aplicado. En función de la dirección del campo respecto a la microbarra obtuvieron soluciones para el primer modo de resonancia en las que la frecuencia disminuía al aumentar el campo eléctrico, en contra de lo que sucede al aplicar una tensión constante sobre el extremo libre una barra en vibración [197]. Los resultados obtenidos aquí podrían, por tanto, constituir una confirmación de algunos de los resultados que se derivan del modelo desarrollado por dichos autores.

Respecto a la función de trabajo de las microbarras, los trabajos publicados para el In_2O_3 arrojan valores de ϕ que oscilan entre 3.9 y 5.2 eV [212-214]. Este amplio intervalo de valores se debe fundamentalmente a la dependencia que tiene la posición del nivel de Fermi con las condiciones de crecimiento, que determinan el estado de oxidación de su superficie [212]. Aunque la función de trabajo también depende del potencial de ionización, que puede cambiar debido a la presencia de dipolos superficiales, Klein y col. [212] comprobaron que en el caso del In_2O_3 el potencial de ionización permanece aproximadamente constante independientemente del proceso de fabricación, con un valor promedio de ~ 7.1 eV para superficies policristalinas. Dichos autores observaron una correlación entre el aumento de la función de trabajo y el empleo de condiciones altamente oxidantes durante el crecimiento. Por tanto, el elevado valor de la función de trabajo aquí obtenido, del orden de 5 eV, indica que las microbarras presentan superficies ricas en oxígeno, siguiendo la misma tendencia que el material masivo, para el cual los resultados de CL sugerían una reducida concentración de vacantes de oxígeno (ver capítulo 4). Hay que tener en cuenta que las medidas aquí realizadas no se hicieron en condiciones de ultra-alto vacío, y que la superficie de las microbarras no se limpió como paso previo a su estudio, por lo que estas estructuras contendrán especies adsorbidas en su superficie. La presencia de adsorbatos puede modificar la función de trabajo de la superficie en la que se encuentren, por lo que los valores dados aquí no han de tomarse como una medida precisa de ϕ , aunque la coherencia entre estos los resultados y lo observado en el material masivo a partir de las medidas de CL sugiere que sí son una buena estimación. Por último, cabe destacar que las condiciones usadas por Klein y col. para la obtención de In_2O_3 con elevada función de trabajo daban lugar a películas con una baja cristalinidad [212]. Sin embargo, en el proceso seguido aquí se han conseguido microestructuras con una cristalinidad excelente, tal y como se desprendía de los patrones de XRD y los espectros de CL, y funciones de trabajo comparables a las obtenidas por dichos autores.

5.2. Efectos de la configuración de los electrodos, y del anclaje de las microbarras

Una de las mayores ventajas de las medidas en modo dinámico es el estudio de las propiedades mecánicas de las estructuras sin necesidad de manipularlas. Sin embargo, debido a que las microbarras investigadas crecen directamente sobre la barquilla de alúmina, no es posible usar la configuración de electrodos planoparalelos sin separarlas primero del sustrato. Esto impone limitaciones al tamaño de las estructuras que se pueden estudiar, ya que las microbarras con diámetros inferiores a $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ no son apenas visibles con el microscopio óptico, y no se pueden fijar con pintura de plata. Además, al separar las microbarras del sustrato en el que crecen pueden introducirse defectos nuevos en las mismas, y se pierde la oportunidad de estudiar los efectos que tiene el anclaje sobre su factor de calidad. Por ello, se ha usado una configuración de electrodos distinta que permite excitar resonancias mecánicas en las estructuras sin necesidad de quitarlas de la barquilla. En esta configuración el campo eléctrico se aplica entre dos electrodos cilíndricos paralelos que se sitúan de manera que la estructura de interés quede alineada y centrada respecto a los electrodos (ver sección 2.2.9). Debido a la inhomogeneidad del campo eléctrico inducido en esta configuración, es conveniente estudiar el efecto que dicha inhomogeneidad puede tener en las condiciones de resonancia, concretamente la variación de la frecuencia con el potencial aplicado y con la posición de las microbarras respecto a los electrodos, y la posible aparición de resonancias paramétricas [215]. Por ello primero se compararon los resultados obtenidos en varias de las microbarras fijadas con pintura de plata usando ambas configuraciones, y después, una vez determinados dichos efectos, se trasladó el estudio a las que aún se encuentran unidas a la barquilla de alúmina, usando la configuración de electrodos cilíndricos.

5.2.1. Resultados

Efecto de la configuración de los electrodos

En la figura 5.9a se muestra una imagen de SEM de la microbarra A situada entre los dos electrodos. Manteniendo la microbarra en el centro se midió su espectro de resonancia para dos valores de V_{DC} correspondientes a 0 y 50 V. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 5.9b, comparadas con la correspondiente a los electrodos planoparalelos. En ambos casos se observaron resonancias según los dos ejes principales

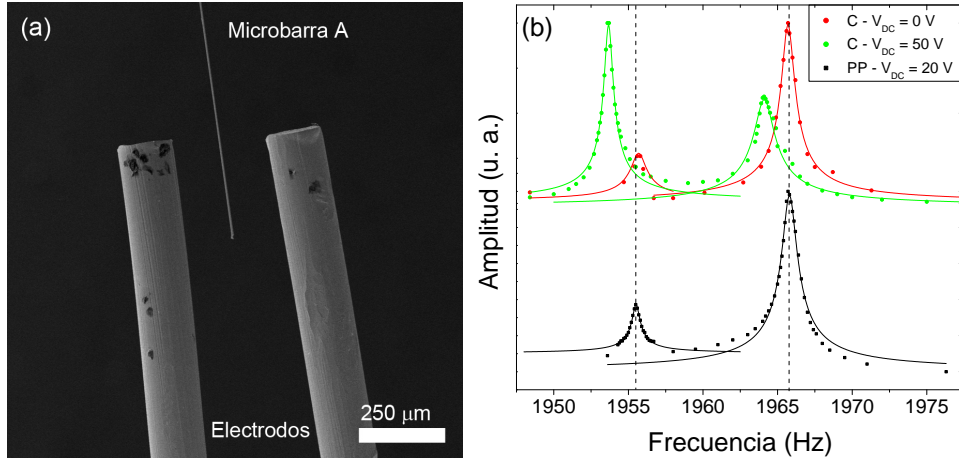


Figura 5.9: (a) Imagen de SEM de la microbarra A situada entre los dos electrodos cilíndricos. (b) Comparación entre las curvas de resonancia obtenidas a 0 y 50 V para la configuración de electrodos cilíndricos (C) y la obtenida con los electrodos planoparalelos (PP).

de vibración, a frecuencias de $\nu_1 = 1955.7$ Hz y $\nu_2 = 1965.7$ Hz para $V_{DC} = 0$ V, y $\nu_1 = 1953.7$ Hz y $\nu_2 = 1964.1$ Hz para $V_{DC} = 50$ V. Esto supone un desplazamiento relativo de un $\sim 0.1\%$ en la frecuencia de resonancia para una variación de 50 V en el potencial DC. El factor de calidad calculado en las tres curvas es aproximadamente el mismo dentro del intervalo de incertidumbre. Al contrario que en la configuración de electrodos planoparalelos, en la de electrodos cilíndricos no se observan mínimos de antirresonancia en ninguna de las microbarras estudiadas dentro del intervalo de frecuencias explorado.

El cambio en la posición de las microbarras respecto a los electrodos también induce variaciones en su frecuencia de resonancia, especialmente al desplazar la microbarra según los ejes perpendiculares a su dirección longitudinal, denotados como **X** y **Z** en el diagrama de la figura 5.10a. En la figura 5.10b se observa cómo evoluciona la frecuencia de resonancia de la microbarra D al variar su posición a lo largo del eje X a dos potenciales distintos. Como puede verse, la frecuencia de resonancia converge al mismo valor ($\nu = 2109$ Hz) a distancias suficientemente alejadas del electrodo DC.

5.2 Efectos de la configuración de los electrodos, y del anclaje de las microbarras

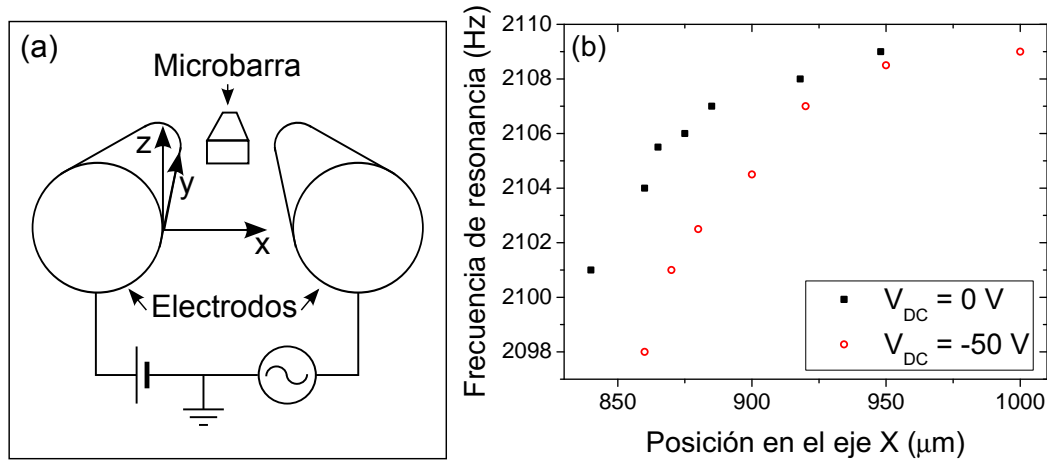


Figura 5.10: (a) Esquema de los ejes de referencia en relación a los dos electrodos. (b) Frecuencia de resonancia de la microbarra D en función de su posición sobre el eje X, a dos potenciales diferentes. La posición $X = 0 \mu\text{m}$ corresponde a la microbarra totalmente pegada al electrodo que aplica el potencial DC (a la izquierda).

Efecto del anclaje

En esta parte se estudiaron dos microbarras distintas procedentes de la muestra, denominadas microbarras E y F. Para ello se introdujo toda la barquilla de alúmina con las estructuras en el interior de la cámara del SEM y se usaron los dos electrodos cilíndricos para seleccionar las estructuras de estudio. Para evitar efectos de carga durante las medidas se usaron corrientes de haz y energías lo más reducidas posibles. En estas condiciones la capa de In_2O_3 depositada sobre la barquilla es lo suficientemente conductora como para evacuar el exceso de carga a través del portamuestras del microscopio. Durante las medidas no se separaron las estructuras de la barquilla ni se modificaron de forma alguna, lo que permitió su estudio tal cual fueron obtenidas. El voltaje DC se mantuvo a 0 V durante las medidas de la frecuencia de resonancia.

En la figura 5.11 se muestra una imagen de SEM a bajos aumentos de la región de la barquilla investigada y un detalle de la punta de las microbarras E y F. Como puede verse ambas presentan sección transversal rectangular. Las medidas realizadas con el SEM indican que su grosor aumenta desde la base hasta la punta, lo que impide recurrir a la aproximación realizada en las ecuaciones (5.3a) y (5.3b) para la determinación del módulo de Young, ya que en este caso el parámetro c adquiriría un valor negativo. Como ya se dijo en la sección 3.2.1, las microbarras tienden a crecer de este modo, por

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

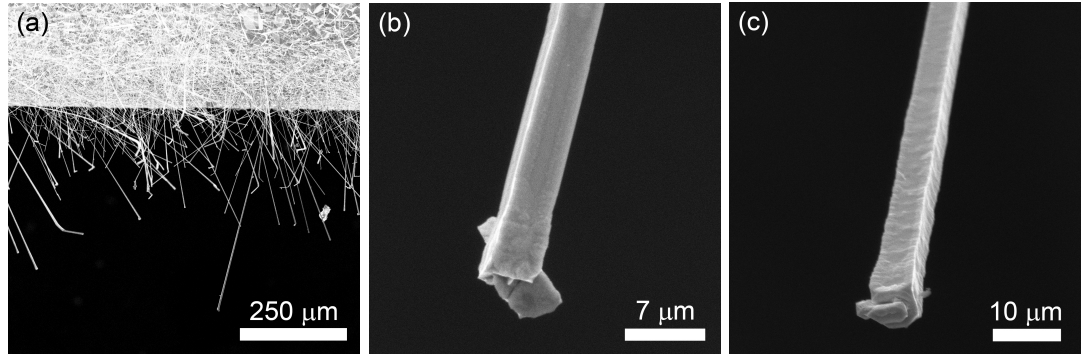


Figura 5.11: Imágenes de SEM de las microbarras estudiadas directamente sobre la barquilla: (a) imagen a bajos aumentos de la región explorada, (b y c) detalles de la punta de las dos microbarras, E y F, investigadas.

lo que no fue posible encontrar ninguna estructura que vibrara apropiadamente y que al mismo tiempo presentara una geometría adecuada. Sin embargo, esto no impide la determinación de su frecuencia de resonancia y su factor de calidad, que pueden proporcionar información de la influencia del anclaje en las propiedades de vibración mecánica de las estructuras. En la tabla 5.3 se dan los valores de los parámetros geométricos de ambas microbarras así como sus frecuencias de resonancia. Debido a que la resolución espectral del sistema no es lo suficientemente buena como para poder hacer una medida precisa del factor Q en estas estructuras se ha hecho uso de su tiempo de decaimiento, τ , que se relaciona con Q por medio de $Q = \pi\nu\tau$ [202]. El tiempo de decaimiento se ha obtenido experimentalmente por medio de dos métodos: en el primero se indujo la resonancia de las estructuras a partir del campo aplicado por los electrodos y, tras cortar el potencial rápidamente, se observó la evolución de la oscilaciones en el tiempo. En el segundo se deformaron las microbarras elásticamente presionándolas lateralmente con uno de los electrodos (manteniendo las fuentes de potencial apagadas) y liberando la presión de forma brusca para ver a las microbarras oscilar por efecto de la fuerza recuperadora. En ambos casos se grabó el proceso con una cámara y a partir de los fotogramas de los vídeos se midió la variación de la amplitud de oscilación con el tiempo. Los resultados son idénticos en ambos casos, y las curvas de amplitud frente al tiempo de cada microbarra se muestran en la figura 5.12. A partir de los tiempos de decaimiento determinados mediante el ajuste de las curvas a un decaimiento exponencial de tipo $y = y_0 \exp -t/\tau$ se obtuvieron los valores del factor Q que se muestran en la tabla 5.3.

5.2 Efectos de la configuración de los electrodos, y del anclaje de las microbarras

	Microbarra	
	E	F
Sección transversal	Rectangular	Rectangular
Dirección de crecimiento	[100]	[100]
l (μm)	494 ± 9	438 ± 9
S_B (μm^2)	1.769 ± 0.027	1.369 ± 0.023
S_P (μm^2)	15.210 ± 0.078	29.48 ± 0.11
ν (Hz)	1457.9 ± 0.1	3455 ± 1
τ (s)	25.46 ± 0.49	45.61 ± 0.47
Q	$(1.166 \pm 0.022) \cdot 10^5$	$(4.951 \pm 0.051) \cdot 10^5$
F_{min} ($\text{N}/\text{Hz}^{1/2}$)	$2.57 \cdot 10^{-15}$	$1.88 \cdot 10^{-15}$

Tabla 5.3: Parámetros físicos y geométricos de las microbarras E y F, estudiadas con la configuración de electrodos cilíndricos. l es la longitud total de las microbarras, S_B y S_P corresponden a las secciones en la base y en la punta respectivamente, ν es su frecuencia de resonancia, τ su tiempo de decaimiento, Q su factor de calidad y F_{min} la fuerza mínima detectable.

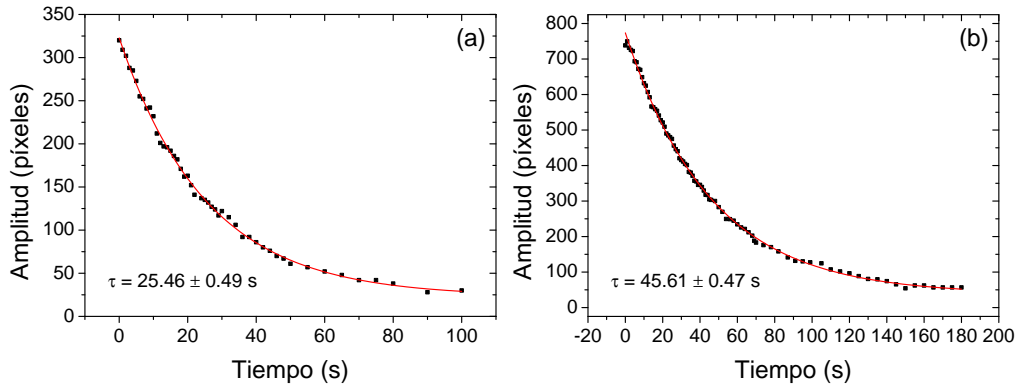


Figura 5.12: Decaimiento de la amplitud de oscilación con el tiempo de las microbarras E (a) y F (b). La línea continua representa el ajuste a una ecuación de decaimiento exponencial, siendo τ el valor de su tiempo característico o de decaimiento.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

Para comprobar que el haz de electrones del SEM no influía en modo alguno en las medidas del tiempo de atenuación se probó a apagar el haz tras comenzar el régimen de atenuación, volviendo a encenderlo pasados distintos intervalos de tiempo. En estos experimentos se comprobó que, a igualdad de tiempos transcurridos, la amplitud de vibración cortando y encendiendo el haz era prácticamente idéntica a la que se observaba manteniendo el haz encendido durante toda la medida.

5.2.2. Discusión

Lo primero que llama la atención en los espectros de resonancia de la microbarra A en la configuración de electrodos cilíndricos es que se observan resonancias a $V_{DC} = 0$ V mientras que en la otra configuración se requería un voltaje DC no nulo, lo que constituye una clara evidencia de que la ecuación (5.5) no es válida en este nuevo sistema. Otro punto interesante es la ausencia de mínimos de antirresonancia. Este resultado sugiere que la aparición de dichos mínimos podría estar relacionada con la configuración de electrodos planoparalelos, como ya se adelantó antes.

Por otro lado, el desplazamiento de los picos de resonancia hacia menores frecuencias al aumentar el potencial DC es comparable al que se aprecia en la configuración de electrodos planoparalelos. Debido a la inhomogeneidad del campo eléctrico en esta configuración el cambio en la posición de la microbarra respecto a los electrodos resulta en un cambio en la intensidad total del campo eléctrico que actúa sobre la microbarra y por tanto en un cambio en la frecuencia de resonancia, tal y como se aprecia en la figura 5.10b. Este cambio es tanto mayor cuanto mayor sea el voltaje DC aplicado. Sin embargo, como se ha visto, a distancias lo suficientemente alejadas del electrodo DC la frecuencia converge al mismo valor, independientemente del potencial DC aplicado. Hay que tener en cuenta que, aunque en el caso de la microbarra D el valor de convergencia es ligeramente distinto al medido en la configuración de electrodos planoparalelos ($\Delta\nu = 13$ Hz), esta diferencia es atribuible a la adhesión y/o adsorción de sustancias entre sesiones de medida, y no al uso de una configuración distinta, ya que se han observado variaciones similares en otras microbarras al medir su frecuencia de resonancia en distintas sesiones usando en cada una la misma configuración. Además, en ningún caso las diferencias superan el 0.5%, por lo que se puede afirmar que a $V_{DC} = 0$ V la frecuencia registrada en la configuración de electrodos cilíndricos es la misma que la determinada con la de electrodos planoparalelos. Esto justifica que las

5.2 Efectos de la configuración de los electrodos, y del anclaje de las microbarras

medidas realizadas sobre las microbarras E y F se hayan llevado a cabo a potencial DC nulo.

Respecto a la influencia del anclaje, el factor de calidad determinado para las microbarras E y F es dos órdenes de magnitud superior al obtenido en las microbarras pegadas con pintura de plata. Este valor es comparable al de los mejores resonadores micromecánicos de tipo cantilever, y apenas un orden de magnitud inferior a los de doble anclaje pretensados [216]. Este resultado es una consecuencia directa de una menor disipación de energía en estas microbarras. De forma general los mecanismos de pérdida pueden dividirse básicamente en dos categorías, según sean intrínsecos o extrínsecos. Los mecanismos extrínsecos se deben principalmente a la interacción del sistema con la atmósfera que lo rodea, y suelen hacerse despreciables a presiones típicamente inferiores a los 10^{-2} Torr [208, 217], por lo que no es de esperar que sean importantes en las condiciones de alto vacío usadas aquí. Respecto a los mecanismos intrínsecos, existen varias posibles contribuciones, entre las que suelen destacar las pérdidas en el anclaje, la disipación termoelástica, las pérdidas en superficie y las pérdidas en volumen [202, 217]. Las pérdidas en volumen están causadas por la disipación de la energía mecánica a través de la activación de procesos de fricción interna o movimiento de defectos en la red del material. Dado que tanto el material como el proceso de fabricación de todas las microbarras es el mismo es de esperar que las pérdidas en volumen sean las mismas tanto para las pegadas con pintura de plata como para las estudiadas sin separarlas de la barquilla. Las pérdidas en superficie están causadas por la presencia de sustancias adsorbidas o por rugosidades en la superficie de las estructuras. En general, este mecanismo sólo es importante en estructuras nanométricas, donde los efectos de superficie comienzan a hacerse importantes, dominando sobre los del material masivo, por lo que puede descartarse directamente. Por último, las pérdidas debidas a la disipación termoelástica se deben al flujo de calor que se produce entre las regiones que se tensan (más frías) y las que se comprimen (más calientes) durante la deformación de la microbarra. Cuando el periodo de oscilación se hace similar al tiempo de relajación térmica del sistema la disipación termoelástica se hace máxima. Dado que las dimensiones y las frecuencias empleadas en todas las microbarras están dentro del mismo orden de magnitud, es poco probable que la diferencia de factor Q tenga su origen en las disipación termoelástica. Por tanto, el incremento observado en el factor Q es consecuencia única y exclusivamente del cambio en el tipo de anclaje de las microbarras.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

Estos elevados valores del factor de calidad evidencian el potencial de las microbarras de In_2O_3 con anclaje optimizado en aplicaciones basadas en resonadores, como los sensores de masa. Una medida de la sensibilidad de las microbarras puede darse a partir de la fuerza mínima detectable, cuyo límite teórico viene dado, en unidades de $\text{N}/\text{Hz}^{1/2}$, por [202, 218]:

$$F_{min} = \sqrt{\frac{4k_{barra}k_B T}{2\pi\nu Q}} \quad (5.11)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Al factor $k_{barra}/2\pi\nu Q$ se le conoce como parámetro de pérdidas o resistencia mecánica [202, 219], y permite una comparación directa de la sensibilidad de distintos resonadores mecánicos, independientemente de su configuración o geometría. Para poder determinar F_{min} es preciso conocer el valor de la constante elástica de las microbarras. En el caso de la microbarra A las medidas realizadas con el AFM arrojan un valor de $k_{barra} = 6.93 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. En el caso de las microbarras E y F, por el contrario, no fue posible usar el AFM para la determinación de su constante elástica debido a las grandes dimensiones de la barquilla de alúmina a la que van sujetas, por lo que se ha empleado la ecuación (5.7) para calcularla geométricamente, usando como módulo de Young el valor de $E = 145 \text{ GPa}$ obtenido antes. La ecuación (5.7) presupone una sección constante en las microbarras, sin embargo, haciendo uso del segundo momento de área máximo, que se corresponde con el medido en la punta, puede establecerse una cota máxima del valor de k_{barra} . Teniendo esto en cuenta y los datos dados en la tabla 5.3, se han obtenido unos valores máximos de k_{barra} de $6.96 \cdot 10^{-2}$ y $3.75 \cdot 10^{-1} \text{ N/m}$ para las microbarras E y F, respectivamente. Es interesante notar el incremento en el valor de k_{barra} con el aumento de Q . Los valores de F_{min} calculados para cada una de las tres microbarras consideradas se muestran en las tablas 5.2 y 5.3. En los tres casos F_{min} es del orden de los $10^{-15} \text{ N}/\text{Hz}^{1/2}$. Aunque las mayores sensibilidades alcanzadas se encuentran dentro de los $10^{-19} \text{ N}/\text{Hz}^{1/2}$ para resonadores nanomecánicos de diamante monocristalino a temperaturas del orden de los mK [218], los valores típicos a temperatura ambiente para distintos resonadores oscilan entre 10^{-15} y $10^{-18} \text{ N}/\text{Hz}^{1/2}$ [202, 218, 220], por lo que el límite máximo aquí obtenido constituye un resultado excelente, considerando que la geometría de las microbarras no se ha optimizado para evitar las pérdidas de energía.

Un aspecto interesante es la similitud entre los valores de F_{min} de las microbarras, pese a la diferencia de hasta dos órdenes de magnitud entre sus valores de factor Q . El

motivo de esta similitud es la considerablemente mayor longitud de la microbarra A. Dado que k_{barra} disminuye con el cubo de la longitud, el menor valor de la constante elástica de la microbarra A compensa su reducido factor Q, dando como resultado valores de F_{min} comparables a los de las microbarras E y F. Esto sugiere que la sensibilidad de estas microbarras puede incrementarse aun más simplemente mediante el aumento de su longitud. En cualquier caso hay que tener en cuenta que el valor estimado de F_{min} para las microbarras E y F es únicamente una cota máxima, por lo que es de esperar que su valor real sea menor.

5.3. Conclusiones

El estudio *in situ* en el interior del SEM de las resonancias mecánicas inducidas mediante un campo eléctrico alterno se ha usado para determinar el valor del módulo de Young de varias microbarras de In_2O_3 con distintas geometrías, obteniéndose valores que oscilan entre los 131 y 152 GPa, con un valor promedio de 145 GPa. Estos valores se han comparado con los obtenidos mediante test de doblado con el AFM, obteniéndose una diferencia de un 4%, lo que confirma la validez de la técnica *in situ*. Además, la reducida dispersión de valores del módulo de Young indica que el valor promedio es representativo de las microbarras obtenidas mediante la técnica de evaporación-solidificación empleada, y de que no existen anisotropías importantes en la red cristalina de las mismas.

El análisis detallado de las curvas de resonancia revela la presencia de mínimos de antirresonancia, que aparecen sólo en la configuración de electrodos planoparalelos, y cuyo origen ha de ser investigado en mayor profundidad.

Por otro lado, se ha comprobado que el uso de la configuración de electrodos cilíndricos puede alterar el valor de la frecuencia de resonancia de las microbarras. Sin embargo, el estudio de la dependencia de la frecuencia de resonancia con las distintas condiciones de medida indica que dicha influencia es despreciable cuando $V_{DC} = 0$. Bajo estas condiciones se determinó la frecuencia de resonancia de dos microbarras que no fueron separadas de la barquilla de alúmina, y a partir de la medida de su tiempo de decaimiento se obtuvo un valor del factor Q del orden de 10^5 . Este valor es dos órdenes de magnitud superior al de las microbarras fijadas con pintura de plata, y el análisis realizado revela que dicha diferencia es fundamentalmente consecuencia del tipo de

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU* SEM DE MICROBARRAS DE In_2O_3

anclaje. Esto demuestra las capacidades del In_2O_3 para la fabricación de resonadores micromecánicos, y abre la puerta a la optimización de la geometría de las microbarras para la obtención de factores de calidad aun más elevados.

Finalmente, se ha hecho una estimación de la función de trabajo a partir de las medidas de la dependencia de la amplitud de oscilación con el potencial DC aplicado, obteniéndose un valor promedio de $\phi = 5.12$ eV. Pese a la presencia de adsorbatos en la superficie de las estructuras que pueden modificar su función de trabajo, el valor aquí determinado entra dentro del intervalo de valores publicados en la literatura. Además, la elevada concentración de oxígeno en la superficie que de él se desprende es coherente con la reducida presencia de vacantes de oxígeno en el material masivo deducida a partir de las medidas de CL.

Capítulo 6

Crecimiento y caracterización de micro y nanoestructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ y compuestos ternarios de IZO

6.1. Introducción

En este capítulo se estudia el crecimiento y las propiedades físicas de micro y nanoestructuras de In_2O_3 dopado con Zn y de compuestos ternarios de IZO pertenecientes a la serie homóloga $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ (siendo k un número entero). La fabricación de las estructuras se ha llevado a cabo siguiendo un proceso de evaporación térmica similar al descrito para las estructuras de In_2O_3 sin dopar, usando dos precursores distintos. El primero consiste en una mezcla de un 5 % en peso de polvos de ZnO con un 95 % de polvos de InN (de aquí en adelante muestras N), y su elección se basa en los resultados de Magdas y col. [98, 99], que demostraron un elevado rendimiento en la obtención de estructuras de In_2O_3 de baja dimensión al usar InN como precursor en procesos de evaporación térmica similares a los empleados en esta tesis. El segundo precursor empleado consiste en una mezcla de un 5 % en peso de polvos de ZnO con un 95 % de polvos de In_2S_3 (de aquí en adelante muestras S), y se ha elegido porque posibilita la comparación directa de las propiedades físicas de las estructuras de IZO con las de

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

Nombre ^a	Producto	Precursor	Temperatura (°C) ^b	Flujo (l/min) ^b
IZO6N	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	900	1.6-1.8
IZO7Ne	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	700 (5h) + 900 (5h)	1.8
IZO8Ne	IZO	InN (95 %) + ZnO (5 %)	700 (5h) + 1000 (5h)	1.8
IZO9S	IZO	In ₂ S ₃ (95 %) + ZnO (5 %)	1000-1200	2.0

Tabla 6.1: Muestras de IZO fabricadas en función del precursor y los parámetros del tratamiento térmico.

^aLa letra *e* al final del nombre indica que se ha usado un tratamiento escalonado en lugar de uno simple.

^bLos intervalos corresponden a muestras fabricadas con valores distintos de temperatura o flujo, dentro del rango indicado, que han dado lugar a los mismos productos, por lo que se agrupan todas en la misma muestra tipo.

In_2O_3 sin dopar investigadas en los capítulos anteriores. La comparación de los resultados obtenidos utilizando dos precursores distintos permite el estudio de la influencia del precursor en el hábito cristalino y en la incorporación del Zn en la estructura cristalina de los productos obtenidos. En la tabla 6.1 se reproduce un extracto de la tabla 2.1 con un resumen de las condiciones de tratamiento de cada una de las muestras tipo estudiadas en este capítulo. El estudio de la incorporación del Zn se ha realizado por medio de técnicas de XRD, EDS y XPS, mientras que la caracterización de las propiedades físicas se ha hecho por medio de medidas de XPS y CL.

El capítulo se ha dividido en dos secciones en las que se describen y analizan los resultados obtenidos para cada tipo de precursor por separado.

6.2. Muestras N

6.2.1. Resultados

Muestras crecidas a 900 °C

En el caso de las muestras fabricadas usando InN como precursor se obtuvo el crecimiento de estructuras a partir de los 900 °C, con una ventana de temperaturas de crecimiento de 100 °C. Los patrones de XRD obtenidos tanto en incidencia rasante como en incidencia normal (figura 6.1) muestran que el InN se ha descompuesto completamente en todos los casos, sin que se hayan encontrado evidencias de la presencia de InN residual. La mayor parte de los picos se han identificado como correspondien-

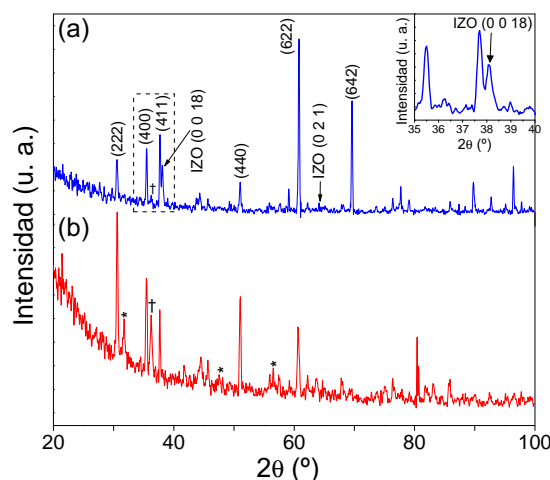


Figura 6.1: Patrones de XRD de las muestras N, obtenidos en incidencia rasante (a) y normal (b). Los asteriscos y las dagas se corresponden con picos identificados de ZnO e In metálico, respectivamente. El recuadro muestra una ampliación de la región enmarcada con línea punteada en el patrón de incidencia rasante. En él se aprecia un pico cerca de la reflexión (411), que ha sido identificado con la fase $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ de la serie homóloga de IZO ($k = 3$).

tes a reflexiones de la red del In_2O_3 , con un parámetro de red de 10.126 ± 0.009 Å, aunque también se observan algunos picos correspondientes al In metálico y al ZnO (este último sólo en el patrón de incidencia normal). En el recuadro de la figura 6.1 se muestra una ampliación del patrón de incidencia rasante, en el que puede apreciarse un segundo pico en las cercanías del (411), y que no se corresponde con ninguno de los compuestos anteriormente citados. Este pico se ha asignado al compuesto $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ de la serie homóloga de IZO (JCPDS 00-020-1439).

Todas las muestras obtenidas en los tratamientos a 900 °C son similares entre sí, independientemente del uso de tratamientos simples o escalonados. Las imágenes de SEM muestran que las pastillas están cubiertas por completo por micropirámides de 2 a 50 μm de lado, en diversos estadios de formación, sin evidencia de la presencia de microcubos. Algunas pirámides, como las que se muestran en la figura 6.2a, presentan la punta truncada, con un orificio facetado rectangular en su cara superior. En la figura 6.2b se muestra un detalle de uno de estos orificios, en cuyo centro se aprecia un canal hueco. La aparición de orificios facetados en las micropirámides es más habitual en las muestras N que en las de In_2O_3 sin dopar descritas en el capítulo 3, y sus caras interiores parecen mejor formadas. En algunas pirámides, como las señaladas con

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

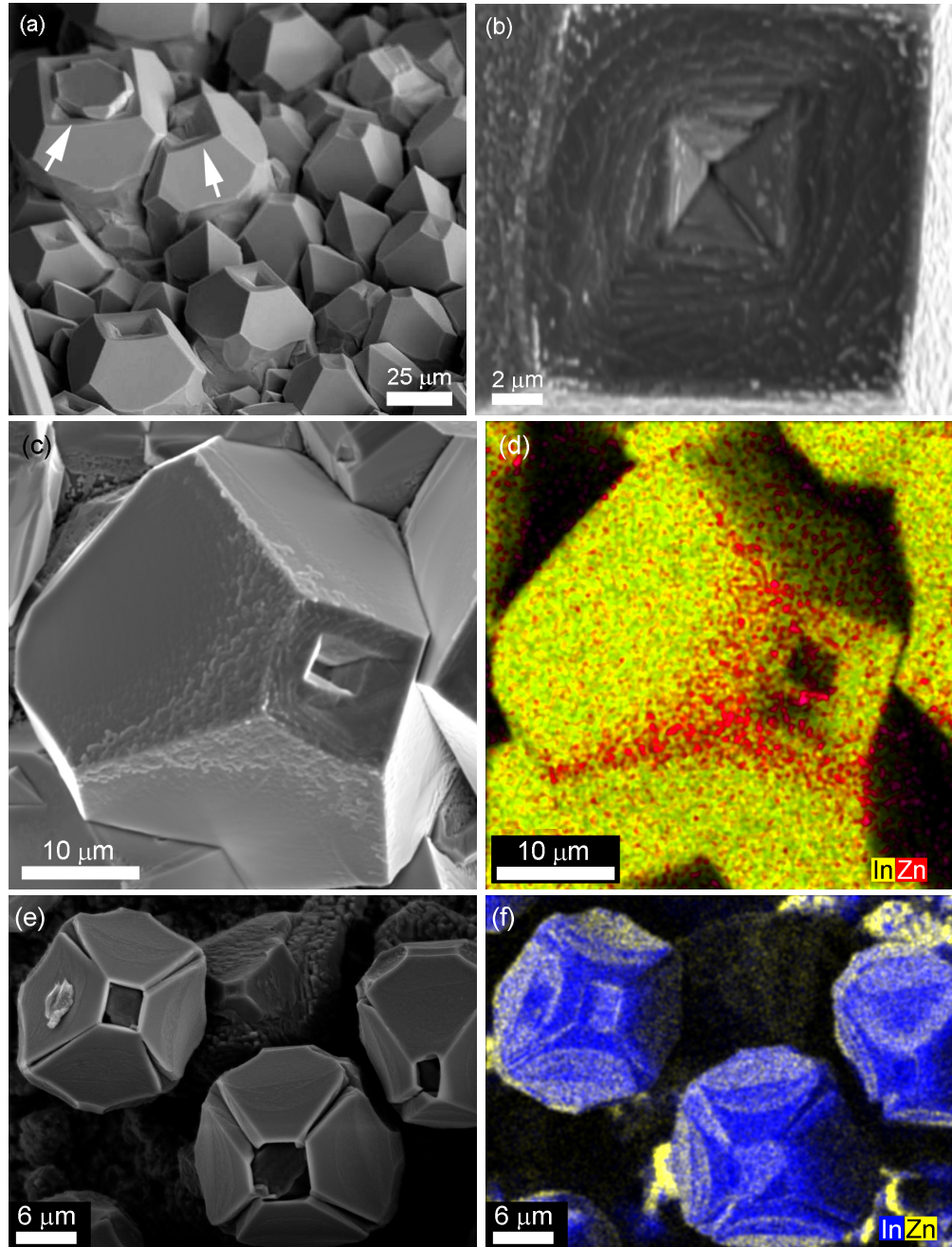


Figura 6.2: (a) Imagen de SEM de las micropirámides. Las flechas señalan dos pirámides cuyos orificios facetados aparecen parcialmente rellenos con material depositado. (b) Detalle de un orificio facetado en el que puede verse la emergencia de un canal hueco en el centro. (c y d) Imagen de SEM y mapa de EDS de una pirámide con una distribución inhomogénea de cristalitas en su superficie. (e y f) Imagen de SEM y mapa de EDS de varias micropirámides con crecimiento alternativo de capas ricas en In o ricas en Zn.

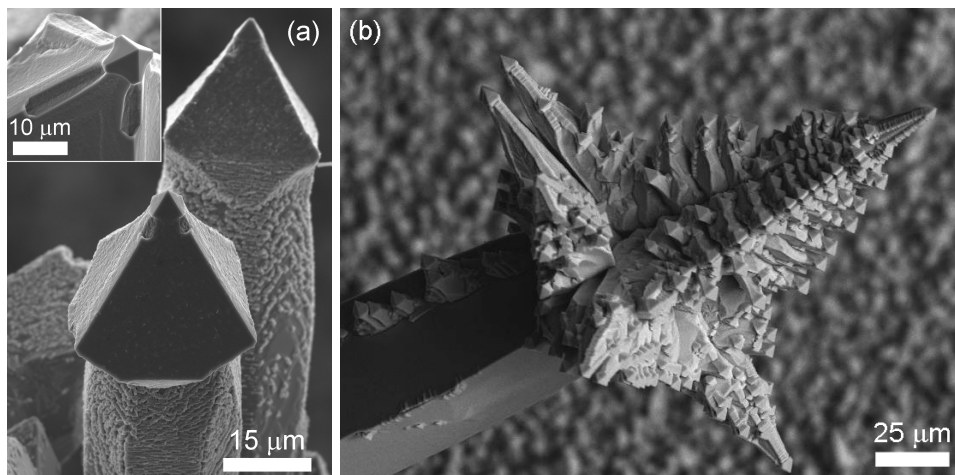


Figura 6.3: Imágenes de SEM de dos microflechas. El recuadro muestra un detalle de la punta de una de las microflechas, en la que puede apreciarse la aparición de caras $\{110\}$ sobre las aristas de la pirámide. (b) Imagen de SEM de una microflecha con crecimiento secundario de ramas acabadas en una punta piramidal. En la parte superior las ramas no se han desarrollado totalmente pudiéndose ver las pirámides iniciales que preceden a su formación.

flechas blancas en la figura 6.2a, el orificio acaba por rellenarse con parte del material depositado. La mayoría de las pirámides presentan superficies rugosas formadas por cristalitos submicrométricos de material rico en Zn, tal y como indican los espectros de EDS. Para reducir los efectos de sombra, los errores procedentes de la incertidumbre en la determinación de la concentración de oxígeno y facilitar el análisis posterior de los resultados, resulta conveniente el empleo de un nuevo parámetro, que llamaremos ratio M , definido como $M = [Zn]/([Zn] + [In])$, donde $[X]$ es la concentración del elemento X. El recubrimiento de estos cristalitos no es uniforme, concentrándose principalmente en las cercanías de la punta truncada y en las aristas de las pirámides, lo que da lugar a una distribución inhomogénea de Zn (figuras 6.2c y 6.2d), con valores de la ratio M que oscilan entre 0.03 y 0.67. En algunos casos se observan capas alternas de material rico en In o rico en Zn, tal y como se muestra en la figuras 6.2e y 6.2f.

Las micropirámides de mayor tamaño parecen desarrollar un apéndice en la base que acaba por dar lugar a la aparición de microflechas como las de la figura 6.3a, con longitudes de varios cientos de micras y grosores del orden de las decenas de micras. Algunas de estas microflechas presentan un alargamiento de la parte superior de la

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

pirámide, unido al desarrollo de caras $\{110\}$ sobre sus aristas, tal y como se aprecia en la figura 6.3a. En estos casos la punta mantiene siempre su forma piramidal (recuadro de la figura 6.3a), con un tamaño de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ de anchura, independientemente de la flecha estudiada, y una concentración de Zn considerablemente inferior al resto de la microflecha. En las microflechas de mayor tamaño se observa además la aparición de pirámides micrométricas adicionales, también lisas y pobres en Zn, sobre las caras de la pirámide principal, que acaban por desarrollarse en forma de flechas secundarias (figura 6.3b). La figura 6.4 muestra una imagen de SEM de una de estas estructuras jerárquicas, con su correspondiente mapa de EDS, en el que se puede apreciar la correlación entre la concentración de Zn en la estructura principal y el crecimiento de ramas secundarias. La base, con una ratio M inferior a 0.34 carece por completo de estructuras secundarias, mientras que la punta, donde la proporción de Zn alcanza su valor máximo, con una ratio M de 0.68, aparece densamente cubierta por flechas de pequeño tamaño. En la figura 6.4d se muestra una imagen ampliada de una de estas flechas secundarias, en la que puede apreciarse claramente la punta piramidal lisa, y un tronco que se ensancha hacia la base recubierto de cristalitos submicrométricos, idénticos a los de las micropirámides del sustrato. Los mapas de EDS revelan una tendencia opuesta a la de la estructura principal, con una base rica en Zn ($M \sim 0.77$), y la punta piramidal con una concentración elevada de In ($M \sim 0.36$) (figuras 6.4d y 6.4e).

Tanto las micropirámides, como las microflechas y sus versiones jerárquicas muestran una emisión de CL cuya intensidad aumenta con la concentración local de Zn. En la figura 6.4 se observa una clara correspondencia entre los mapas de EDS y las imágenes de CL pancromática. Los espectros de CL también muestran cambios apreciables con el valor de la ratio M . En la figura 6.5a se han representado cuatro espectros obtenidos en sendas regiones con distinta concentración de Zn, que abarca desde valores inferiores al 2 % atómico, a valores que superan los de la concentración de In ($M > 0.5$). En la figura también se muestran los espectros referencia del In_2O_3 y del ZnO como comparación. Como puede verse, a concentraciones de Zn inferiores al 2 % atómico el espectro de CL es prácticamente idéntico al del In_2O_3 de referencia. Por encima de dicho valor se observa un ensanchamiento en la cola de altas energías de la banda de 1.9 eV, que se desplaza hasta los 2.1 eV, y en muchas ocasiones, la aparición de una nueva banda centrada en 3.28 eV. El incremento progresivo de la ratio M tiene como consecuencia un ensanchamiento en la cola de altas energías de la banda de 2.1 eV,

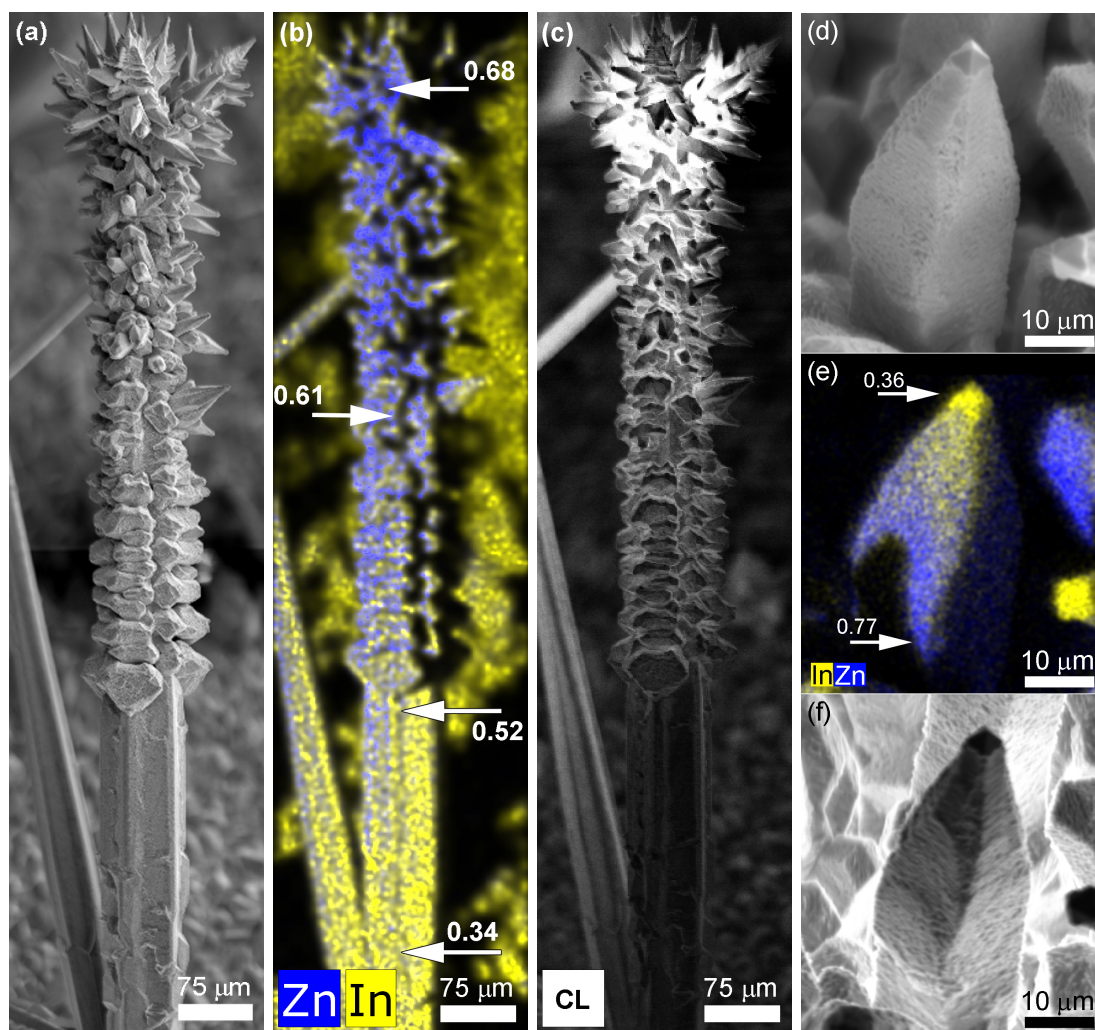


Figura 6.4: (a-c) Imágenes de SEM, EDS y CL pancromática, respectivamente, de una microflecha jerárquica. Los valores numéricos en (b) indican la ratio M medida en los puntos señalados con sus correspondientes flechas. (d-f) *Ídem* para una de las ramas secundarias.

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE Zn:In₂O₃ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

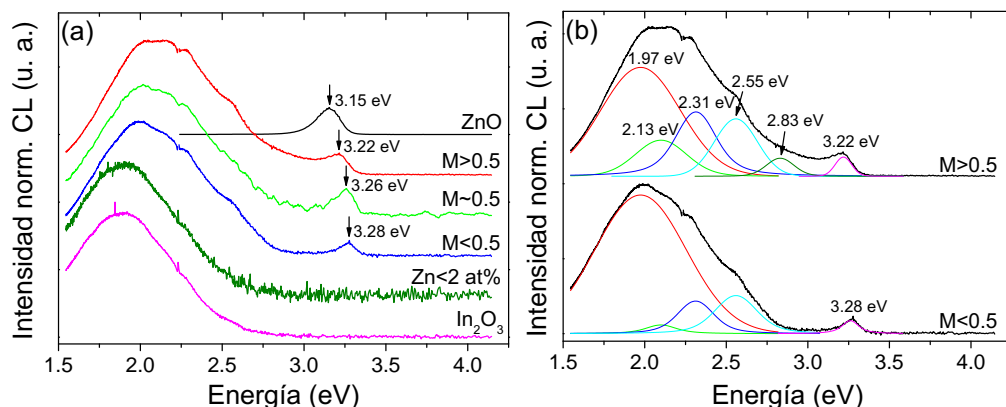


Figura 6.5: (a) Espectros de CL obtenidos en regiones con distinta concentración de Zn (ratio M). (b) Deconvolución de los espectros correspondientes a $M < 0.5$ y $M > 0.5$.

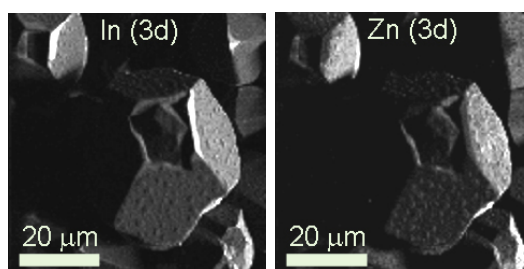


Figura 6.6: Imágenes de varias micropirámides obtenidas a partir de la señal de XPS de los niveles In(3d) y Zn(3d).

debido a un incremento en la intensidad de los hombros que se observan en dicha cola, y el desplazamiento hacia menores energías del pico de 3.28 eV, que se acerca al valor de 3.15 eV de la emisión de borde de banda del ZnO de referencia. La deconvolución de los espectros (figura 6.5b) indica que el ensanchamiento de la banda de 1.9 eV puede interpretarse como la aparición y posterior incremento de la emisión de varias bandas de mayor energía, cuya posición se corresponde aproximadamente con la de los hombros. Igualmente se aprecia un desplazamiento neto del pico de 1.9 eV hasta los 1.97 eV al superar la concentración del 2 % atómico de Zn.

Con el fin de investigar en mayor profundidad la incorporación del Zn en las estructuras y su posible segregación en la superficie se realizaron medidas de XPS. En la figura 6.6 se muestran las imágenes obtenidas a partir de la señal de electrones fotoemitidos procedentes de los niveles In(3d) y Zn(3d). Como puede verse, ambas

imágenes son complementarias, y en ellas puede distinguirse una menor incorporación de Zn alrededor de los bordes de los orificios facetados y en la punta de la pirámide superior derecha, así como pequeñas diferencias de composición en las caras laterales de las pirámides, correspondientes a la presencia de cristalitos submicrométricos ricos en Zn. Los espectros de XPS obtenidos en regiones con distinta ratio M muestran diferencias significativas entre sí. La determinación de M a partir de las medidas de XPS se realizó mediante el cálculo del área encerrada por los picos de In(4d) y Zn(3d), normalizadas por su correspondiente sección eficaz de fotoionización. La proximidad en energías de estos dos niveles garantiza un recorrido libre medio similar, y aproximadamente la misma respuesta por parte del detector. En la figura 6.7 se muestran los espectros de XPS de los niveles In(3d), Zn(3d), O(1s) y de la banda de valencia (BV) obtenidos en dos regiones con distinta ratio M , representativos de todas las estructuras obtenidas en las muestras N. Los espectros de la figura 6.7a muestran dos picos correspondientes a los niveles In(3d_{5/2}) e In(3d_{3/2}), con una energía de ligadura de 444 y 452 eV, respectivamente. Su deconvolución a perfiles de Voigt revela la presencia de dos picos satélite de menor intensidad centrados aproximadamente en 445 y 453 eV, con una separación promedio respecto de los picos principales de $\Delta E = 0.91 \pm 0.02$ eV. Tanto los picos principales como los satélite se desplazan hacia mayores energías de ligadura al aumentar la ratio M , tal y como se muestra en la figura 6.8a de la energía de ligadura el nivel In(3d_{5/2}) para varios valores de M .

Los espectros de los niveles internos Zn(3d) de la figura 6.7b muestran un único pico centrado en torno a los 9.5 - 9.6 eV. Debido a la reducida separación espín-órbita de los niveles Zn(3d_{5/2}) y Zn(3d_{3/2}) [221] es posible tratar ambas componentes como un único pico en la deconvolución, siendo necesario introducir un pico satélite adicional para poder ajustar apropiadamente los puntos experimentales. La separación promedio entre el pico principal y el satélite es de $\Delta E = 0.81 \pm 0.02$ eV. En la figura 6.7b se aprecia claramente un desplazamiento de los niveles Zn(3d) al aumentar la ratio M , esta vez hacia menores energías de ligadura. En la figura 6.8b se ha representado la energía de ligadura del pico principal de Zn(3d) para los mismos valores de M que en la figura 6.8a.

Los espectros del nivel O(1s) de la figura 6.7c están formados por tres componentes distintas, centradas aproximadamente en 530, 532 y 533 eV, denominadas de ahora en

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

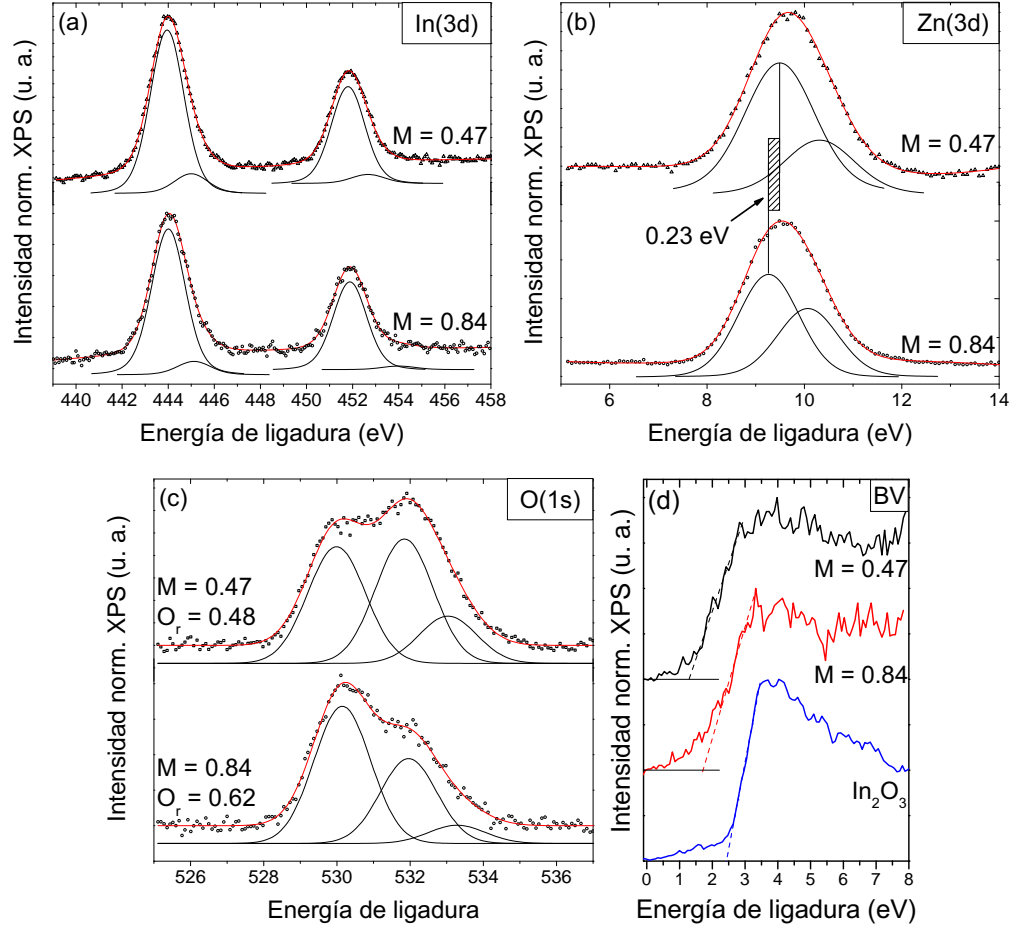


Figura 6.7: Espectros de XPS centrados en los niveles internos In(3d), Zn(3d), O(1s) y en la BV obtenidos en dos regiones con distinto ratio M . Estos espectros son representativos de todas las estructuras obtenidas en las muestras N. En (d) se ha representado también la BV de una muestra de In_2O_3 de referencia.

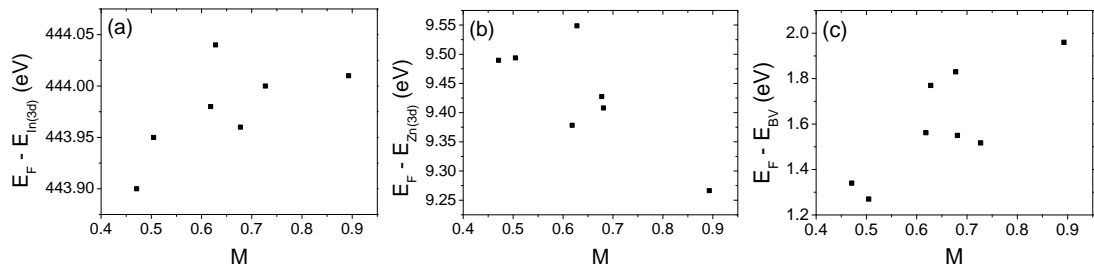


Figura 6.8: Energía de ligadura, referida al nivel de Fermi, de los niveles In($3d_{5/2}$), Zn(3d) y de la BV frente a la ratio M medida en distintos puntos de las muestras N.

adelante como O_I , O_{II} y O_{III} , respectivamente. Aunque se aprecian pequeños desplazamientos en la energía de los picos al aumentar la concentración de Zn, el reducido valor de dichos desplazamientos, y el elevado número de parámetros de ajuste, que limita la precisión en la determinación de la energía de ligadura de las distintas componentes, impide una comparación como la realizada en la figura 6.8 con los niveles $In(3d)$ y $Zn(3d)$.

Respecto a los espectros de la banda de valencia, la figura 6.7d revela la existencia de diferencias significativas entre el perfil de los espectros de las muestras N y el de una muestra de referencia de In_2O_3 policristalino. La energía de ligadura del borde banda, calculada a partir de la extrapolación lineal de la pendiente de los espectros, muestra también diferencias entre las muestras N y la de In_2O_3 , pudiéndose apreciar un claro desplazamiento hacia menores energías de ligadura en las primeras ($E_F - E_{BV}$ entre 1.27 y 1.96 eV) respecto de la última ($E_F - E_{BV} = 2.45$ eV). Al comparar los espectros obtenidos en regiones con distinta ratio M (figura 6.8c) se observa una dependencia entre la concentración de Zn y la energía de ligadura del borde de banda, que se desplaza hacia valores mayores al aumentar M .

Muestras crecidas a 1000 °C

En los tratamientos a 1000 °C se observa un fuerte adelgazamiento de las pastillas y el depósito de grandes cantidades de material sobre la barquilla. Las estructuras obtenidas en estos tratamientos presentan, en general, tamaños inferiores a las que crecen a 900 °C. Sobre la pastilla se observa la presencia de regiones con una gran densidad de hilos nanométricos, con grosores del orden de los cientos de nanómetros y longitudes que superan las 100 μm . En las figuras 6.9a y 6.9b se muestra una imagen de SEM de una de estas regiones junto a un detalle de uno de los nanohilos, en el que puede apreciarse su geometría cilíndrica, sin caras diferenciadas en su superficie. En algunas regiones se observan microbarras de mayor tamaño, como las que se muestran en la figura 6.9c. Estas microbarras presentan mayoritariamente secciones rectangulares y codos cerca de la punta. En ocasiones se observa el crecimiento orientado de microbarras, que da lugar a la aparición de estructuras complejas en forma de peines (figura 6.9d) o redes (figura 6.9e), así como la aparición de micropirámides secundarias sobre su superficie (figura 6.9f). Los espectros de EDS adquiridos en cada una de estas estructuras mues-

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

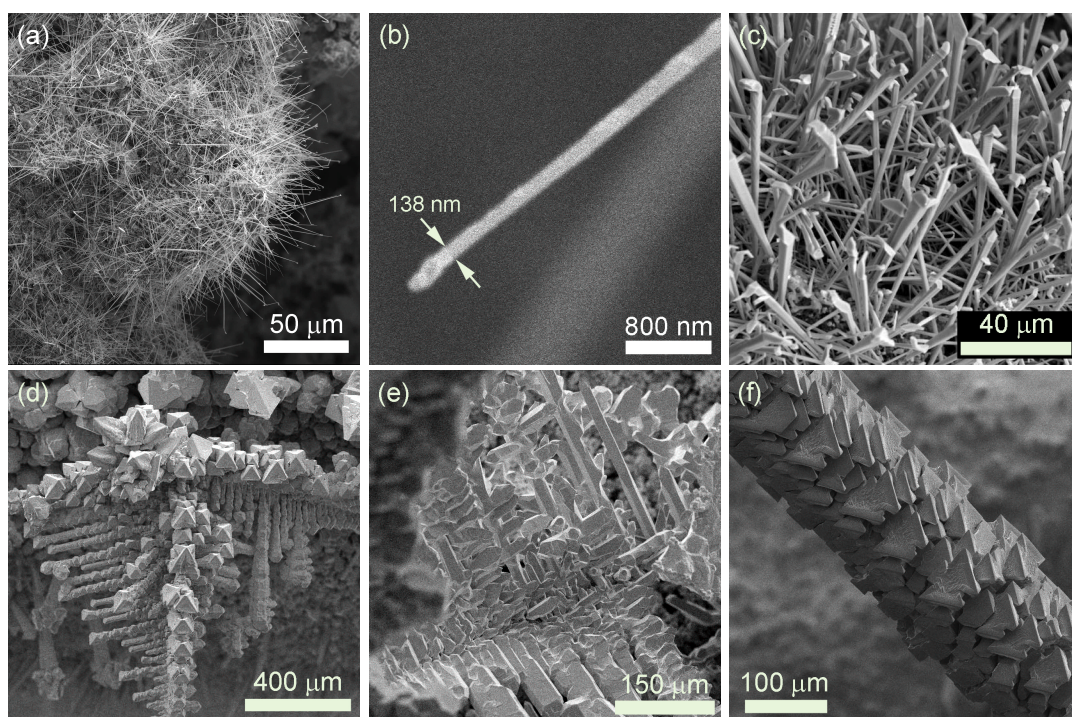


Figura 6.9: Imágenes de SEM de los distintos tipos de estructuras obtenidos en los tratamientos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las muestras N: (a) Región con nanohilos. (b) Detalle de uno de los nanohilos. (c) Microbarras. (d) Micropeines. (e) Redes de microbarras. (f) Microbarra con crecimientos secundarios de micropirámides.

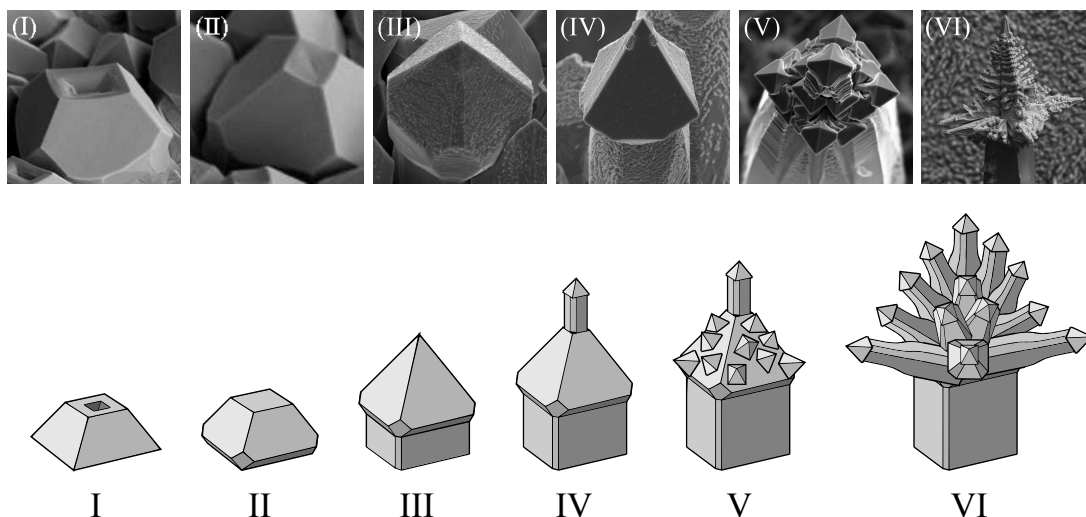


Figura 6.10: Esquema del proceso de crecimiento propuesto para las estructuras obtenidas en las muestras N. En la parte superior se muestran las imágenes de SEM representativas de las distintas etapas.

tran una ausencia completa de Zn (dentro del límite de detección de la técnica), por lo que no serán estudiadas en mayor detalle en esta tesis.

6.2.2. Discusión de los resultados

En los trabajos previos realizados por Magdas y col. [98, 99] se observó la activación del crecimiento de estructuras de In_2O_3 de baja dimensión a partir de los 600 °C. En comparación, aquí ha sido necesario subir hasta los 900 °C para obtener de estructuras de IZO lo que implica que la adición de ZnO en la mezcla precursora incrementa considerablemente la temperatura mínima de los tratamientos térmicos. Por otro lado, el incremento de la temperatura hasta los 1000 °C da lugar al crecimiento de estructuras de menor tamaño, pero inhibe completamente la incorporación de Zn en las mismas.

En el caso de las estructuras obtenidas a 900 °C, todas ellas guardan una cierta similitud en su morfología, lo que permite pensar que se corresponden con estadios diferentes de evolución. En este sentido, es posible sugerir un modelo de crecimiento, que se se ha representado esquemáticamente en la figura 6.10 junto con las imágenes de SEM que corresponden con cada etapa. La primera etapa consiste en la nucleación y crecimiento de cristales tridimensionales de In_2O_3 . El InN comienza a disociarse en In y N a partir de los 550 °C [222], por lo que a la temperatura de los tratamientos

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

empleados se descompone rápidamente, enriqueciendo la atmósfera con especies de In, de forma similar a lo que sucede con el In_2S_3 . El ZnO , por el contrario, presenta una temperatura de fusión muy elevada, de 1975°C [23], por lo que su tasa de evaporación es mucho menor, y por tanto los cristales iniciales están compuestos fundamentalmente por In_2O_3 , tal y como se desprende de los patrones de EDS realizados en las pirámides con ratio $M = 0.03$. Dado que todos los cristales observados tienen forma predominantemente piramidal, es de suponer que el crecimiento se produce en condiciones de baja sobresaturación, dando lugar a la formación de superficies $\{111\}$, de menor energía. Además, el hecho de que muchos de ellos presenten un orificio facetado sugiere igualmente que el crecimiento se produce mediante el mecanismo asistido por dislocaciones, en concordancia con las mencionadas condiciones de baja sobresaturación. La continua incorporación de material en las pirámides acaba por rellenar el orificio facetado (segunda etapa de la figura 6.10).

Como se ha visto, la distribución del Zn en las estructuras es muy inhomogénea, hasta el punto de que en algunos casos se observan capas alternas de material rico en In o en Zn, como sucede en las pirámides de la figura 6.2f. La tasa de incorporación de un dopante en cualquier sólido depende, entre otros factores, de la similitud entre las redes cristalinas del sólido y la del compuesto estable del dopante con el anión de la matriz a la que se incorpora [20]. En este caso el In_2O_3 exhibe una estructura cúbica tipo bixbita, mientras que el ZnO presenta una red hexagonal tipo wurzita. Esta diferencia dificulta la adsorción de los iones de Zn en la superficie de las estructuras, especialmente cuando la concentración de Zn en la fase gaseosa es baja. A medida que el tratamiento progresa, la pastilla comienza a empobrecerse en InN, mientras que el ZnO , debido a su menor tasa de evaporación, sigue presente en grandes cantidades, enriqueciendo la fase gaseosa con Zn. La mayor concentración de Zn permite que se incorpore de forma más eficiente en las estructuras, agotándolo rápidamente y dando lugar al comienzo de un nuevo ciclo. Este tipo de crecimiento alterno debido a los distintos ritmos de incorporación de las especies precursoras a la fase gaseosa se ha observado en otros trabajos concernientes al crecimiento de micro y nanoestructuras de ITO [8, 9] y de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [223].

La incorporación de impurezas sobre las estructuras cambia su energía superficial, lo que puede favorecer o inhibir el crecimiento anisótropo según determinadas direcciones cristalinas [20]. Por tanto, a medida que cambian las condiciones de sobresaturación en

el horno puede producirse la activación del crecimiento 1D por debajo de la pirámide, muy probablemente mediante un mecanismo de crecimiento por dislocaciones similar al descrito por Maestre y col. [126], dando lugar a la aparición de las microflechas (tercera etapa de la figura 6.10). La presencia de cristalitas ricos en Zn en la superficie de las flechas parece favorecer la acumulación del In en regiones concretas, como la punta de la pirámide, por debajo de la cual se activa también el crecimiento 1D (cuarta etapa), siguiendo el hábito cristalino característico del In_2O_3 [98, 99]. El hecho de que la punta piramidal no cambie de tamaño a medida que crece el apéndice por debajo es una evidencia del elevado coeficiente de difusión y/o desorción de su superficie, que limita la incorporación de nuevo material. A medida que se incorpora más In en la superficie de las microflechas se van formando nuevas pirámides secundarias ricas en In (quinta etapa) que acaban por desarrollarse hasta formar las flechas secundarias que se observan (sexta etapa de la figura 6.10).

Existen en la literatura varios trabajos en los que se describen procesos de crecimiento similares para el sistema In-Zn-O. Lao y col. [129, 224] obtuvieron, mediante un proceso de evaporación-deposición, estructuras jerárquicas formadas por una barra principal de In_2O_3 de la que surgen epitaxialmente ramas secundarias de ZnO, para lo cual usaron una mezcla de polvos de In_2O_3 , ZnO y grafito. En dicho trabajo se estableció que la diferencia en los ritmos de sublimación de las especies precursoras es un requisito indispensable para la formación de las estructuras jerárquicas. En el caso de las microflechas jerárquicas obtenidas en esta tesis, parece que la acumulación de In en núcleos piramidales es un paso previo al crecimiento de las flechas secundarias. Wen y col. [225] observaron un comportamiento similar en sistemas de In-Zn-O y Sn-Zn-O, en los que la segregación del In o del Sn en la superficie de la estructura principal daba lugar a regiones ricas en estos elementos que actuaban como puntos de nucleación preferente de ramas secundarias de ZnO o $\text{In}_2\text{Zn}_{11}\text{O}_{14}$.

La formación de fases ternarias pertenecientes a la serie homóloga de IZO con fórmula química $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ (siendo k un número entero) ha sido publicada con anterioridad, ya sea en forma de películas delgadas [76, 86, 88], como de nanoestructuras [90, 226]. En las muestras aquí estudiadas, la aparición de un pico de difracción correspondiente al compuesto $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ en el patrón de incidencia rasante indica que al menos una parte de las estructuras obtenidas está formada por este material. Sin embargo, el amplio rango de valores de ratio M observados en las estructuras sugiere la presencia de otros

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

compuestos ternarios con $k \leq 3$ ($M = 0.6$ para $k = 3$). La falta de resolución espacial de las medidas de XRD impide la identificación de las regiones ricas en $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$, así como la observación de otras fases de IZO que pudieran estar presentes en menor proporción en las muestras. Las medidas de XPS, en cambio, proporcionan información acerca del entorno químico de los elementos de la superficie de los materiales, con una resolución espacial del orden de los centenares de nanómetros, lo permite el estudio local de la formación de distintas fases.

Una evidencia de la formación de compuestos ternarios de IZO puede encontrarse en los espectros de XPS, representados en la figura 6.7d, en los que se observa un claro cambio en el perfil de la BV de las muestras N respecto al que se obtiene en el In_2O_3 sin dopar, con un descenso importante de la intensidad del pico asociado al nivel O(2p), responsable del borde de la banda. Este descenso puede interpretarse como una consecuencia de la hibridación de los niveles O(2p) con los Zn(3d) procedentes de los bloques de In/Zn-O que forman parte de la superestructura de los compuestos de IZO [82, 227]. Esto también concuerda con la menor energía de ligadura del borde de la BV en las muestras N, ya que, de acuerdo con los cálculos realizados por Walsh y col. [82], la hibridación de los estados Zn(3d) con los O(1s) da lugar a un aumento de la energía del máximo de la BV respecto a la del In_2O_3 sin dopar (disminución de la energía de ligadura). El desplazamiento que se observa hacia mayores energías de ligadura del borde de la BV al aumentar el valor de la ratio M es indicativo de un mayor carácter tipo n de las muestras con el aumento de la concentración de Zn, que será discutido más adelante.

La energía de ligadura de los niveles In(3d) se corresponde con la publicada normalmente para el In_2O_3 sin dopar [221, 228], aunque con un desdoblamiento espín-órbita de 7.85 eV, ligeramente superior al valor habitual de 7.60 eV. Los niveles Zn(3d), sin embargo, están centrados en energías que difieren casi 1 eV de los valores publicados para el ZnO (~ 10.5 eV) y el Zn metálico (~ 9.96 eV). Esto es un claro indicio del cambio de entorno cristalino de los iones de Zn en las muestras N respecto al de estos dos compuestos, que puede interpretarse como otra evidencia de la formación de ternarios de IZO. Además, el desplazamiento en direcciones opuestas de la energía de ligadura de los niveles In(3d) y Zn(3d) con la ratio M también apoya esta hipótesis. Kumar y col. [88] y Na y col. [91] encontraron desplazamientos similares en los niveles Zn(2p_{3/2}) e In(3d_{5/2}) de películas delgadas y nanohilos de IZO al variar su concentración de Zn.

Una de las causas que puede asociarse a la disminución en la energía de ligadura de los niveles internos de cualquier material cristalino es la presencia de distorsiones en la red [229]. En concreto, las tensiones dan lugar a una disminución en la energía de ligadura tanto de los niveles internos como de la BV, mientras que las compresiones de la red la incrementan [230]. En el caso de la serie homóloga de IZO, su estructura cristalina está formada por bloques de In/Zn-O apilados a lo largo del eje c , separados por monocapas de octaedros de In-O [76] (ver figura 1.3 del capítulo 1). La polaridad de los bloques de In/Zn-O se invierte a ambos lados de cada monocapa, por lo que para mantener la neutralidad de carga es necesario que se produzca una segunda inversión de polaridad en el interior de los bloques, que tiene lugar mediante la organización de los átomos de In que hay en su interior, formando una estructura de zigzag en cuya frontera se produce el segundo cambio de polaridad [85]. Debido al mayor radio iónico de los átomos de In^{3+} frente a los de Zn^{2+} [76], es de esperar que la presencia de esta estructura en zigzag induzca una tensión en la red del ZnO que forma los bloques, dando lugar al desplazamiento hacia menores energías de ligadura de los picos de Zn(3d), al tiempo que la compresión sobre la red de la estructura en zigzag desplaza los picos de In(3d) hacia mayores energías. Al aumentar la ratio M el tamaño de los bloques In/Zn-O aumenta, y por tanto también se incrementa la superficie de la estructura en zigzag, lo que desplaza aun más ambos niveles internos. Otras causas que pueden originar desplazamientos progresivos en la energía de ligadura de los niveles internos son los efectos de confinamiento cuántico y la transferencia de carga [229]. En el caso de los efectos de confinamiento, éstos pueden originarse debido a la particular estructura de superred de los compuestos de IZO, sin embargo, su influencia sobre los estados de la BV es mucho menor que sobre niveles más internos, por lo que no podría explicar los desplazamientos de los niveles Zn(3d), que hibridan con los niveles O(2p) de la BV. Por otro lado, la transferencia de carga entre los iones de Zn^{2+} e In^{3+} fue propuesta por Na y col. [91] para explicar el desplazamiento en direcciones opuestas de los picos In(3d) y Zn(2p) en sus espectros de XPS. De acuerdo con los citados autores, los iones de In^{3+} atraen más fuertemente a los electrones que los iones de Zn^{2+} , por lo que los efectos de apantallamiento son mayores en los primeros, y menores en los últimos. Al aumentar la ratio M la proporción de iones de In disminuye, por lo que el desplazamiento de carga es menor, aumentando los efectos de apantallamiento sobre los iones de Zn y disminuyendo sobre los de In. Esto debería traducirse en un desplazamiento hacia menores

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

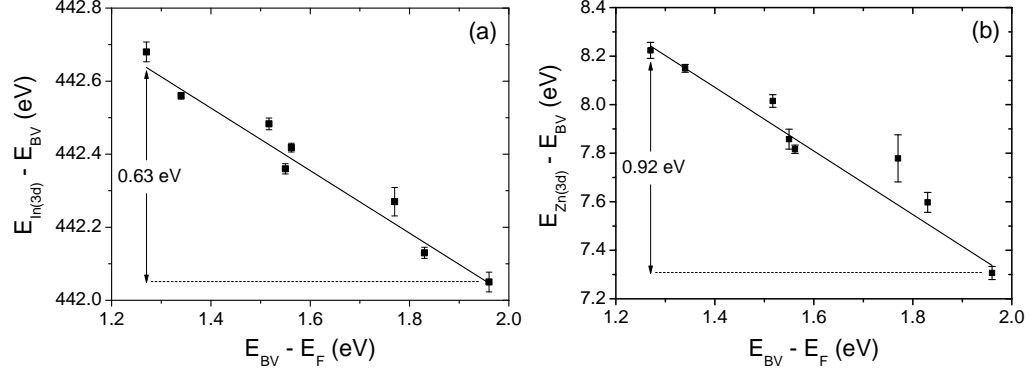


Figura 6.11: Energía de ligadura de los niveles $\text{In}(3d_{5/2})$ (a) y $\text{Zn}(3d)$ (b) frente al nivel de Fermi (E_F), todos ellos referidos al borde de la banda de valencia (E_{BV}). El ajuste lineal se ha representado sólo como guía visual.

energías de ligadura en los niveles $\text{Zn}(3d)$ al aumentar M , y hacia mayores energías en los niveles $\text{In}(3d)$, tal y como se observa. Esta última hipótesis viene apoyada por el hecho de que los efectos de transferencia de carga afectan en mayor medida a los niveles menos ligados [229], como los $\text{Zn}(3d)$, cuyo desplazamiento es más evidente. Por tanto, lo más probable es que el origen del desplazamiento de los picos de XPS esté en una suma de los efectos de distorsión de la red y transferencia de carga.

Al calcular la diferencia de energías entre los niveles internos y el borde de la BV ($E_{\text{Nivel}} - E_{BV}$) se observó, además, que ésta variaba linealmente con el valor del nivel de Fermi ($E_{BV} - E_F$), tal y como se muestra en la figura 6.11 para los niveles $\text{In}(3d)$ y $\text{Zn}(3d)$. Gassenbauer y col. [231] observaron una dependencia similar en muestras degeneradas de ITO con distinto nivel de dopado, y la atribuyeron al apantallamiento del potencial electrostático que producen los electrones de conducción sobre el hueco dejado por el electrón fotoemitido (efecto de estado final). Cuanto mayor es el nivel de Fermi más electrones hay disponibles en la banda de conducción y mayor es este apantallamiento. Este efecto explica también la presencia de picos satélite en los espectros de XPS de los niveles $\text{Zn}(3d)$ e $\text{In}(3d)$. El apantallamiento electrostático reduce la energía necesaria para extraer los electrones de los niveles internos, lo que da lugar a un pico principal “apantallado”, de menor energía que el esperado. Algunos de estos electrones fotoemitidos pierden parte de su energía cinética a través de la excitación de uno o más plasmones superficiales al interactuar inelásticamente con el gas de electrones de la BC, lo que da lugar a picos satélite de mayor energía de ligadura

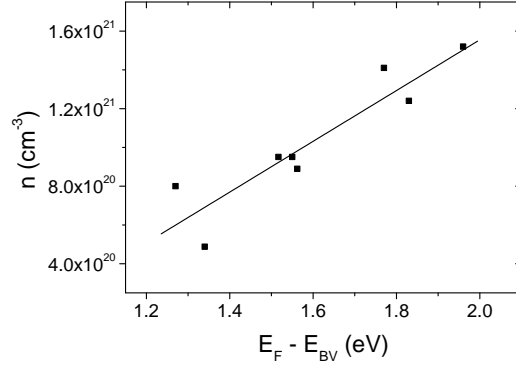


Figura 6.12: Relación entre la densidad de portadores calculada a partir de la energía del plasmón de los espectros de XPS y el nivel de Fermi referido al borde de la BV. El ajuste lineal se ha representado sólo como guía visual.

en los espectros de XPS. La diferencia de energía entre el pico principal y el satélite es justamente la energía de plasmón ($\Delta E = E_p$). La diferencia en el valor promedio de la energía del plasmón calculada para los niveles In(3d) y Zn(3d) puede deberse, bien a la distinta profundidad de escape (λ) de los electrones procedentes de cada nivel ($\lambda_{In(3d)} < 2 \text{ \AA}$; $\lambda_{Zn(3d)} \sim 5 \text{ \AA}$), bien al distinto grado de apantallamiento experimentado por los iones Zn^{2+} e In^{3+} de acuerdo con la hipótesis de Na y col. descrita antes.

La energía de plasmón superficial está relacionada con la densidad de portadores libres, según el modelo de Drude, a través de la relación [139]:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 (\epsilon_\infty + 1)}} \quad \text{ó} \quad n = \frac{E_p^2 m^* \epsilon_0 (\epsilon_\infty + 1)}{\hbar^2 e^2} \quad (6.1)$$

Donde n es la densidad de portadores, \hbar la constante de Plank, e la carga del electrón, m^* la masa efectiva de los electrones en la BC, y ϵ_0 y ϵ_∞ son la permitividad dieléctrica en el vacío y en el material a altas frecuencias, respectivamente. Teniendo esto en cuenta, es posible determinar la densidad de portadores libres a partir de los espectros de XPS. En la figura 6.12 se muestra una gráfica con los valores de la densidad de portadores calculados a partir de los espectros de In(3d_{5/2}) frente al nivel de Fermi, referido al borde de la BV, medido para cada valor de la ratio M . Para los cálculos se hizo uso de los valores de la masa efectiva obtenidos experimentalmente por Marcel y col. [87] en películas delgadas de IZO en función de su ratio M . Como permitividad dieléctrica del IZO se usó $\epsilon_\infty = 4$, ya que aunque no se encontraron valores publicados para el IZO, éste es el valor habitualmente publicado tanto para el In₂O₃ [232] como para el ZnO

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE Zn:In₂O₃ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

[233] y el In₂O₃ dopado con Sn [11]. Como puede verse en la figura, cuanto mayor es la energía del nivel de Fermi, mayor es la concentración de portadores, en concordancia con el mayor carácter tipo n de las muestras indicado antes. Hay que tener en cuenta que aunque el valor del intervalo de energías prohibidas del IZO aumenta ligeramente con M , dicha variación es inferior a 0.15 eV para un intervalo de valores de M de entre 0.33 y 0.71 [82], por lo que el incremento del nivel de Fermi con M aquí calculado se corresponde efectivamente con un aumento de su energía relativa al mínimo de la BC.

Aunque el Zn debería actuar como una impureza aceptora en el In₂O₃ confiriéndole carácter tipo p por medio de la sustitución directa de los iones In³⁺ por iones Zn²⁺, varios grupos han publicado la obtención de Zn:In₂O₃ tipo n tanto en película delgada [234], como en nanohilos [235] que además presentan una mayor concentración de portadores y movilidad Hall que el In₂O₃ sin dopar, lo que se traduce en un aumento de su conductividad. Aunque el mecanismo de dopado del Zn no está claro aun, Ambrosini y col. [81] propusieron la formación de complejos neutros de tipo $(2\text{Zn}_{\text{In}}^- \text{V}^{2+})^0$ que “inactivan” los iones de Zn²⁺ para explicar el comportamiento tipo n de sus muestras de In₂O₃ codopadas con Sn. Este mecanismo es similar al establecido por Frank y Köstlin [236] para el Sn:In₂O₃, en el que la formación de complejos $(2\text{Sn}_{\text{In}}^+ \text{O}_i^{2-})^0$ limita la contribución los iones de Sn⁴⁺ a la densidad de portadores libres. Otra posible explicación, propuesta por Varley y col. [6] para tratar de entender la imposibilidad de obtener In₂O₃ tipo p mediante el dopado con impurezas aceptoras, se basa en un proceso de autoatrapado en pequeñas distorsiones de la red de los huecos generados, que les impide contribuir a la conductividad del material. Sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado evidencia experimental de dicho proceso en el In₂O₃, si bien sí existen indicios en otros materiales similares como Ga₂O₃, el MgO o el Al₂O₃.

Por encima del límite de solubilidad ($\sim 2\%$ atómico de Zn) se produce la segregación de fases en forma de ZnO o de compuestos ternarios de la serie homóloga de IZO [77]. Como ya se ha visto, en las muestras aquí estudiadas no se detectaron evidencias de la presencia de ZnO en los espectros de XPS ni en los patrones de XRD en incidencia rasante (más representativos de las estructuras que los de incidencia normal). Al igual que sucede en el caso del In₂O₃, los compuestos ternarios de IZO se comportan de forma intrínseca como semiconductores (degenerados) tipo n [75, 87], con densidades de portadores libres del orden de 10^{20} cm^{-3} , similares a las aquí obtenidas a partir de las medidas de la energía de plasmón. El origen de este comportamiento aun no

está del todo claro. Aunque inicialmente se le atribuyó a la presencia de vacantes de oxígeno ionizadas [237], las medidas de la variación de la conductividad de distintos compuestos de IZO con la presión parcial de oxígeno realizadas por Hopper y col. [86] apuntan a otro tipo de defectos como los responsables principales de la alta densidad de portadores. Basándose en estos resultados experimentales y en cálculos teóricos de la energía de formación de distintos tipos de defectos [16], Hopper y col. propusieron la presencia de defectos de antiestructura In_{Zn}^+ como el origen más probable del carácter tipo n de los ternarios de IZO.

Los espectros de XPS del nivel O(1s) obtenidos en regiones con distinta ratio M concuerdan con esta última hipótesis. En efecto, de las tres componentes observadas, la de menor energía (O_I) se atribuye habitualmente a aniones de oxígeno en la red del sólido cristalino, mientras que la de mayor energía O_{III} se identifica normalmente con especies adsorbidas de O. La componente O_{II} , por el contrario, se ha relacionado con iones de oxígeno de la red cristalina próximos a regiones con vacantes de oxígeno [228]. Calculando la ratio de las áreas encerradas por las componentes O_I y O_{II} , según $O_r = O_I/(O_I + O_{II})$, se puede hacer una comparación cualitativa de la concentración de vacantes en las distintas regiones exploradas. Los valores de O_r calculados en todos los casos son inferiores a los del In_2O_3 de referencia, y oscilan entre 0.16 y 0.76. Al comparar los valores de O_r con los de la ratio M o con n no se observa correlación alguna, lo que refuerza la hipótesis de que las vacantes de oxígeno no son las principales responsables de la elevada concentración de portadores de los compuestos ternarios de IZO. Kumar y col. [88] también observaron una desviación entre la ratio O_r obtenida mediante XPS y la concentración de portadores medida por efecto Hall en sus muestras de IZO, por lo que propusieron la presencia defectos de antiestructura In_{Zn} como el origen de los portadores.

El análisis de los espectros de CL concuerda también con la hipótesis de la formación de compuestos de IZO. En primer lugar la similitud entre los espectros de las regiones con una concentración de Zn inferior al 2% atómico y los del In_2O_3 sin dopar (figura 6.5a) puede considerarse como una evidencia de la ausencia de compuestos tipo $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ en estas regiones, en buen acuerdo con el límite de solubilidad establecido por Moriga y col. [77].

Por encima del 2% de Zn los espectros cambian bruscamente (figura 6.5a), lo que puede considerarse como un indicio de la aparición de una nueva fase cristalina. Estos

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

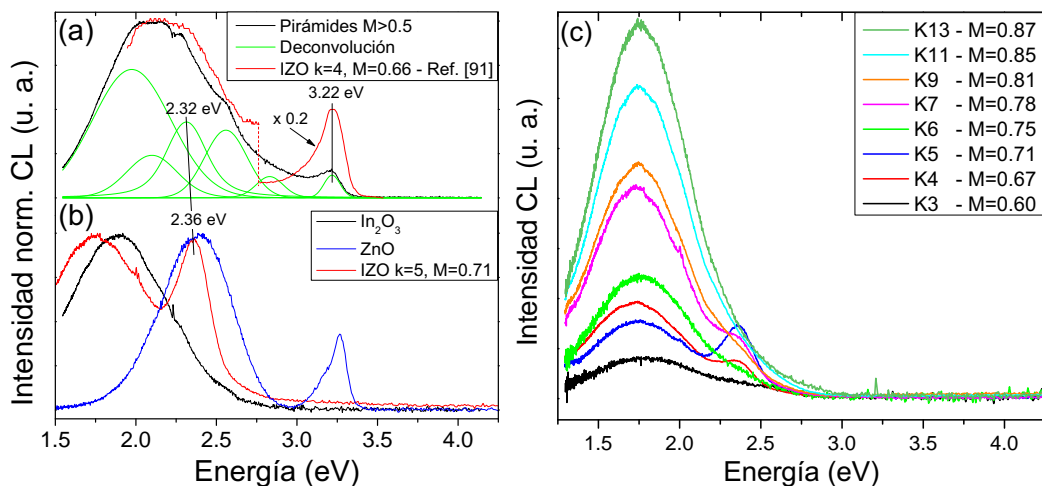


Figura 6.13: (a) Comparación entre el espectro de CL de una micropirámide con $M > 0.5$ y su deconvolución, con el publicado por Na y col. [91] para nanohilos de $\text{In}_2\text{Zn}_4\text{O}_7$ ($M = 0.67$). Para facilitar la comparación se ha dividido por 5 la señal del pico de 3.2 eV de éste último espectro. (b) Espectros de CL de las muestras cerámicas de referencia de In_2O_3 , ZnO e IZO con $k = 5$ ($M = 0.71$). Este último espectro se ha elegido de entre todas las muestras de IZO de referencia por ser en el que mejor se aprecian las bandas de 1.7 y 2.36 eV. (c) Espectros de CL de muestras de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ cerámico de referencia con distinta k . Los espectros se obtuvieron manteniendo las mismas condiciones de excitación, temperatura y tiempo de integración.

espectros son distintos de los del In_2O_3 y el ZnO de referencia, tal y como se aprecia en la comparación de las figuras 6.13a y 6.13b, en la que también se muestra la banda de defectos del ZnO ; por lo que puede descartarse que las bandas observadas se deban a una emisión predominante de estos compuestos. La deconvolución de los espectros, mostrada en la figura 6.5b, revela una estructura compleja, con varios picos centrados en la cola de altas energías de la banda de 2.1 eV. La posición de estos picos en los espectros no varía al pasar de $M < 0.5$ ($[\text{Zn}] < [\text{In}]$) a $M > 0.5$ ($[\text{Zn}] > [\text{In}]$), cambiando sólo su intensidad relativa de forma progresiva a medida que aumenta M , lo que sugiere que los cambios en la estructura cristalina se producen de forma gradual, de forma similar a lo que sucede en los compuestos homólogos de IZO.

Dado que no existe en la literatura un estudio sistemático de la luminiscencia de los compuestos homólogos de IZO con el que comparar los espectros de las muestras N, se realizaron medidas de catodoluminiscencia en muestras cerámicas de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ con $k = 3 - 7, 9, 11$ y 13, sintetizadas en colaboración por J. Moreno y J. Ramírez como

proyecto de fin de carrera de la Ingeniería de Materiales de J. Moreno (ver sección 2.1), con el fin de usarlas como referencia. En la figura 6.13c se muestra una comparativa de los espectros de CL obtenidos en dichas muestras manteniendo siempre las mismas condiciones de densidad de excitación, temperatura y tiempo de integración. Como puede observarse la intensidad de emisión aumenta de forma continua y monótona con el valor de $M(k)$, de manera análoga a lo que sucede en las estructuras de las muestras N (ver figura 6.4). Todos los espectros de las muestras de IZO de referencia están formados por una banda ancha centrada en 1.7 eV, que, para valores de $M \leq 0.78$ ($k \leq 7$), presenta un hombro en la cola de altas energías situado aproximadamente en 2.36 eV. Estos espectros son muy similares a los observados por Alemán y col. [90] en nanocintas de $\text{In}_2\text{Zn}_4\text{O}_7$, que también muestran dos picos distintos centrados en 1.69 y 2.37 eV, y otro adicional, menos intenso, centrado en ~ 3.25 eV. En dicho trabajo se estableció que el pico de 2.37 eV es característico de los compuestos homólogos de IZO, y puede distinguirse de la banda de defectos del ZnO, que también se sitúa en esta región del espectro, debido a su menor anchura a media altura. El pico de 2.32 eV de la deconvolución de los espectros de las muestras N coincide de forma aproximada con el de 2.36 eV de las muestras cerámicas de IZO (figura 6.13a), siendo además su anchura a media altura muy similar (0.29 eV en el caso de las muestras N, frente a los 0.26 eV de las muestras cerámicas de referencia), lo que supone una fuerte evidencia de la presencia de compuestos de IZO.

El resto de picos de la banda de 2.1 eV, por el contrario, no coincide con ninguna de las observadas en la referencia [90] o en las muestras cerámicas de IZO. Sin embargo, Na y col. [91] obtuvieron una banda de emisión ancha y compleja centrada aproximadamente en 2.2 eV en sus nanohilos de $\text{In}_2\text{Zn}_4\text{O}_7$ e $\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$, muy parecida a la de las muestras N, tal y como se aprecia en la figura 6.13a, lo que supone una última evidencia de la formación de compuestos homólogos de IZO en las muestras N. Dichos autores relacionaron la emisión de la banda de 2.2 eV con la recombinación de electrones procedentes de niveles de vacantes de oxígeno V_O^+ con huecos de la BV, típica del ZnO. Sin embargo, como ya se ha dicho, la estructura de defectos de los compuestos de IZO difiere de la de sus óxidos de origen, por lo que la asignación de estas bandas no es directa. Las diferencias entre las muestras N de esta tesis y los nanohilos de la referencia [91], por un lado, y las muestras de referencia de IZO y las nanocintas de

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

[90], por otro, probablemente se deban a cambios en la concentración y tipo de defectos en el interior de la estructura de los compuestos de IZO.

Por último, el pico de 3.2-3.3 eV de las muestras N coincide de forma aproximada con el observado en los trabajos de las referencias [90, 91], aunque no se aprecia en los espectros de referencia de IZO cerámico. Este pico se ha asociado con la emisión de borde de banda [91], por lo que el desplazamiento hacia menores energías con el incremento de M que se observa en la figura 6.5a podría, por tanto, deberse a una disminución en el intervalo *óptico* de energías prohibidas. Esto concuerda con los resultados publicados por Marcel y col. [75] y Kumar y col. [88] en el rango de valores de M de 0.4-0.7. Hay que mencionar que Walsh y col. [82] obtuvieron una tendencia opuesta en el intervalo *fundamental* de energías prohibidas calculado de forma teórica, aunque con valores muy similares a los publicados por los otros dos grupos y los dados aquí. La diferencia entre el intervalo fundamental y el óptico en materiales degenerados suele deberse a una combinación entre el ensanchamiento de Burstein-Moss y el estrechamiento causado por la interacción coulombiana de los electrones de la BC (renormalización) [238]. Dado que la concentración de portadores libres aumenta con la ratio M , la disminución del intervalo óptico aquí observada podría indicar una mayor influencia de la renormalización frente al efecto Burstein-Moss, sin embargo, es necesario un estudio más profundo para poder afirmarlo con seguridad.

Para finalizar, se ha propuesto de forma tentativa un posible diagrama de energías de la superficie de las muestras de IZO haciendo uso de los valores del intervalo óptico de energías prohibidas (E_{go}) que se deduce de los espectros de CL, la posición del nivel de Fermi en superficie respecto de la BV medida mediante XPS y tomando como referencia el valor del intervalo fundamental (E_{gb}) calculado por Walsh y col. para $k = 5$ [82]. La energía del máximo de la BV respecto al nivel de Fermi se ha corregido para tener en cuenta el ensanchamiento instrumental mediante la comparación de los espectros de XPS con la densidad de estados de la BV calculada en [82]. Por simplicidad se ha considerado que la diferencia entre los intervalos óptico y fundamental es debida únicamente al ensanchamiento de Burstein-Moss. En la figura 6.14 se muestra el diagrama de bandas planas propuesto, haciendo uso de los mencionados datos obtenidos para $M = 0.68$. Como puede verse, las bandas de energía corresponden a las de un semiconductor degenerado con una zona de vaciamiento en la superficie, similar a lo observado por otros autores en muestras de ITO degeneradas [46, 231]. Al igual que

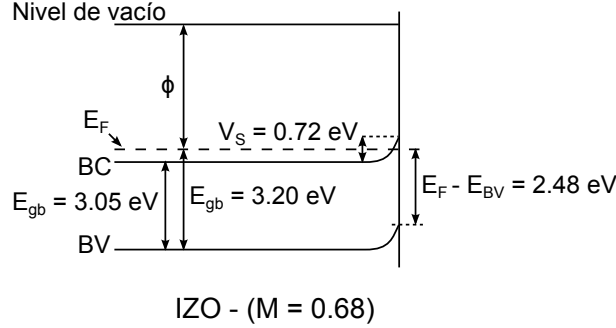


Figura 6.14: Diagrama de bandas planas propuesto para los compuestos de IZO usando los datos obtenidos para $M = 0.68$. E_{go} es el gap óptico, (E_{gb} es el gap fundamental estimado por Walsh y col. [82] para $k = 5$ ($M = 0.71$), V_S es el potencial de doblado y A_S es el nivel de estados superficiales con carácter aceptor.

sucede en el ITO, el nivel de neutralidad de carga de los estados superficiales de las muestras N debe situarse ligeramente por debajo del nivel de Fermi, dando lugar a la acumulación de cargas negativas en niveles superficiales aceptores. El exceso de carga negativa en superficie se compensa mediante el doblado de las bandas hacia arriba y el vaciado de electrones en la zona de carga espacial. Si se asume que la densidad de defectos donores es igual a la densidad de portadores de carga calculada antes mediante la energía del plasmón ($[\text{In}_{\text{Zn}}^+] = n$), entonces, en condiciones de elevado vaciamiento ($eV_S \gg k_B T$) puede estimarse la profundidad de la zona de carga espacial, d , mediante [139]:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_S}{ne}} \quad (6.2)$$

Lo que da un valor de d en el rango de $3 - 8 \text{ \AA}$, y un valor aproximado de la densidad de carga superficial de $N_{SS} \sim 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. En comparación, la densidad de carga que se deduce al multiplicar la densidad de portadores libres por el recorrido libre medio de los electrones fotoemitidos ($\lambda \sim 2 \text{ \AA}$) es de $N_{SS} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, un orden de magnitud superior.

6.3. Muestras S

6.3.1. Resultados

En los tratamientos térmicos realizados a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ usando como precursor la mezcla de 95 % de In_2S_3 y 5 % de ZnO no se obtiene el crecimiento de micro o nanoestructuras

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

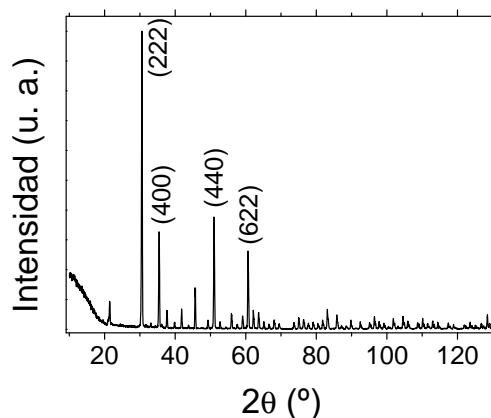


Figura 6.15: Patrón de difracción de rayos X en incidencia rasante representativo de las muestras S.

sobre la superficie de la pastilla, siendo necesario alcanzar los 1000 °C para obtener el crecimiento de estructuras de baja dimensión. La adición de ZnO a la mezcla eleva su temperatura de fusión por encima de los 1050 °C, permitiendo alcanzar temperaturas de tratamiento de hasta 1200 °C. Tras los tratamientos se observa que las pastillas han sufrido un adelgazamiento significativo, que aumenta con la temperatura del tratamiento, correspondiendo con una mayor tasa de evaporación. En estas muestras no se observa apenas depósito de material sobre la barquilla de alúmina.

Los patrones de XRD (figura 6.15) indican que el In_2S_3 se ha descompuesto completamente, pudiéndose indexar todos los picos a reflexiones de la red cristalina del In_2O_3 , con un parámetro de red de 10.118 ± 0.005 Å. Al contrario que en las muestras N, no se han encontrado evidencias de la presencia de ZnO residual ni de fases ternarias de IZO. Los picos más intensos se corresponden con las familias de planos cristalinos {111}, {110}, {100} y {311}, como sucedía en las muestras de In_2O_3 sin dopar.

Todas las muestras S fabricadas dentro del intervalo de temperaturas indicado en la tabla 6.1 presentan estructuras similares, con una tendencia hacia mayores tamaños y menor incorporación de Zn al aumentar la temperatura, y un marcado carácter bidimensional, como se verá más adelante. Las imágenes de SEM muestran que las pastillas están cubiertas fundamentalmente por cristaltos más o menos facetados, sin forma definida y con dimensiones del orden de la micra (figura 6.16a). En las muestras tratadas a mayor temperatura, en las que la pérdida de material es más pronunciada, se observa, además, la aparición de regiones porosas en las cercanías de las zonas de mayor

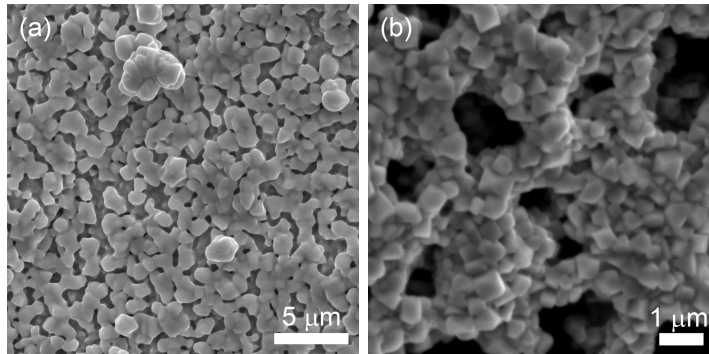


Figura 6.16: Imágenes de SEM de los microcristales (a) y de una de las regiones porosas (b) que cubren la superficie de las muestras S.

adelgazamiento de las pastillas (figura 6.16b). Estas regiones están constituidas por la aglomeración de cristaltos submicrométricos, y presentan un tamaño medio de poro, medido con el SEM, de aproximadamente una micra.

En algunas regiones los microcristales se desarrollan hasta formar microcubos de mayor tamaño, que en estadios más avanzados de crecimiento se alargan a lo largo de una de las dos direcciones de su plano basal, dando lugar a la formación de microplacas verticales o microparedes, tal y como se muestra en la figura 6.17a. Estas placas presentan una geometría hexagonal (figura 6.17b) y grosores típicamente submicrométricos, que en algunos casos alcanzan la micra, y anchuras de varias micras. Pueden aparecer cubriendo grandes superficies del sustrato, o formando pequeños agregados. Los espectros de EDS indican que no se ha producido la incorporación de Zn en la mayoría de estas estructuras (dentro del límite de detección de la técnica), sin embargo, en aquellas regiones de microparedes en las que sí se observa señal de Zn la ratio M puede alcanzar valores de hasta 0.69. Los espectros de CL muestran una emisión centrada en 1.9 eV, similar a la del In_2O_3 sin dopar, con una banda de menor intensidad centrada en 3.2 eV (figura 6.17c). Las regiones con una mayor ratio M presentan, además, un ensanchamiento en la cola de altas energías de la banda de 1.9 eV, tal y como puede verse en la comparación de la figura 6.17c para dos valores distintos de M .

Además de las microparedes del sustrato, se observan apilamientos de placas hexagonales con grosores de unos pocos cientos de nanómetros (figura 6.18a). Estas nanoplacas se caracterizan por presentar geometrías más regulares, y escalones helicoidales sobre su superficie (figura 6.18b), que contrastan con las caras lisas de las microparedes. Los

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

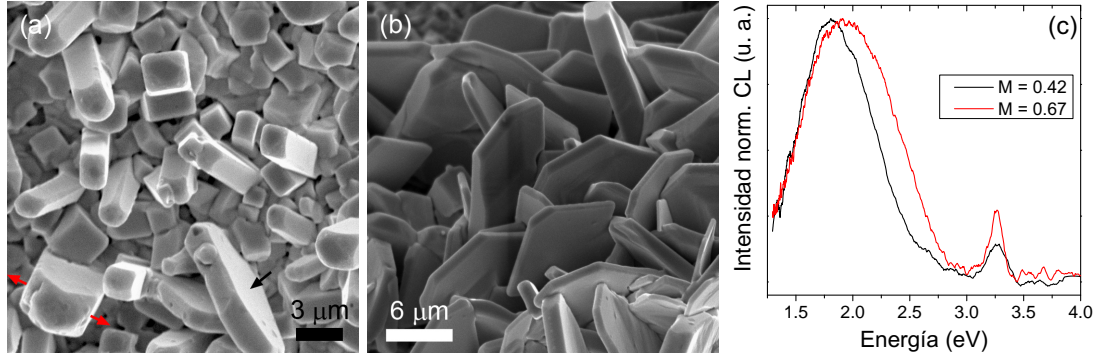


Figura 6.17: (a) Imagen de SEM en la que se aprecia cómo los microcubos se alargan según una de las dos direcciones de su plano basal (flechas rojas en el cristal de la esquina inferior izquierda), dando lugar a la formación de microparedes (flecha negra). (b) Detalle de un grupo de microparedes. (c) Espectros de CL obtenidos en dos regiones de microparedes con distinta ratio $M = [\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{In}])$. Los espectros han sido suavizados para facilitar su comparación.

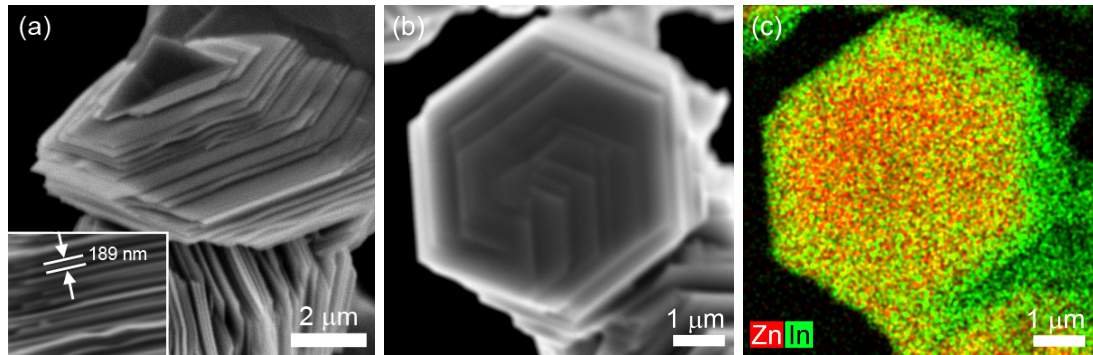


Figura 6.18: (a y b) Imágenes de SEM de la vista lateral y frontal de dos apilamiento de nanoplacas. El recuadro en (a) muestra un detalle del apilamiento, con una medida del grosor de las nanoplacas. (c) Mapa composicional de la nanoplaca que se muestra en (a), adquirido mediante EDS. Los tonos más rojos indican una mayor concentración de Zn.

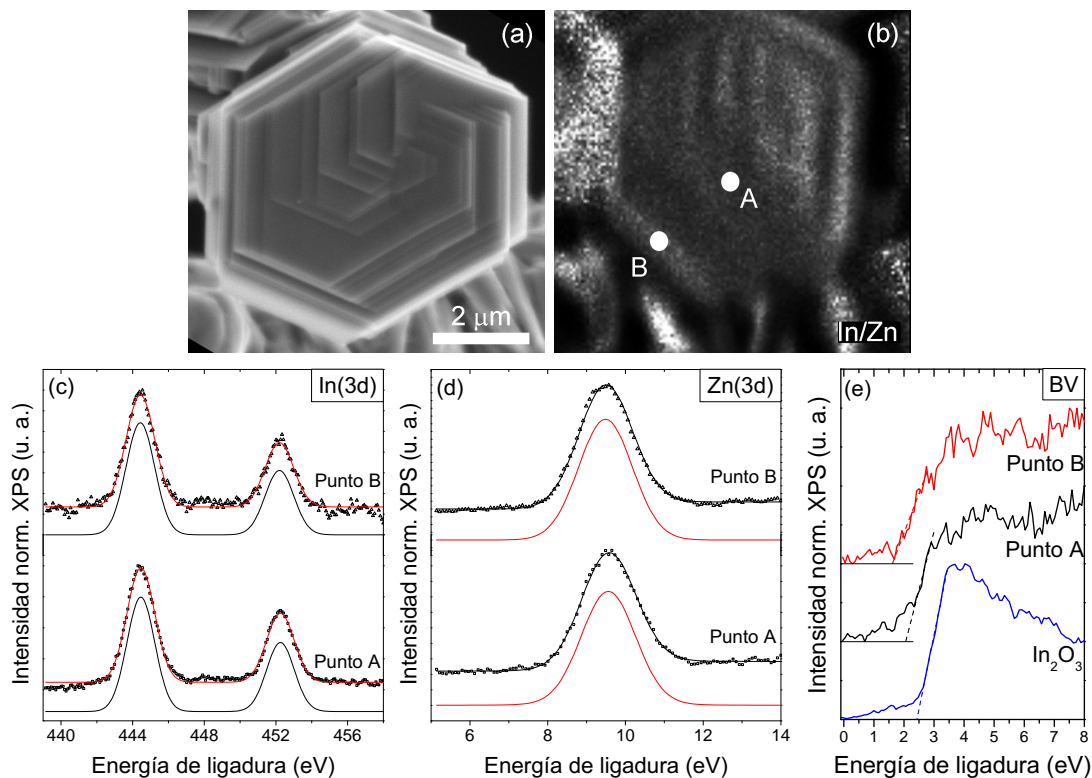


Figura 6.19: (a) Imagen de SEM de una nanoplaca hexagonal. (b) Imagen correspondiente, obtenida a partir del cociente entre la señal de $\text{In}(3d_{5/2})$ y la de $\text{Zn}(3d)$. (c, d y e) Espectros de XPS obtenidos en los puntos A y B señalados en (b) centrados en los picos de $\text{In}(3d)$, $\text{Zn}(3d)$ y en la BV, respectivamente.

espectros de EDS indican que la concentración de Zn en estas estructuras es mayor que en el caso de las microparedes, con valores de la ratio M que oscilan entre 0.15 y 0.73. Los mapas de composición revelan una menor concentración de Zn en los bordes de las placas respecto a su región central, tal y como se aprecia en la figura 6.18c. Los resultados de XPS corroboran este último resultado. En las figuras 6.19a y 6.19b se muestra una comparación entre la imagen de SEM de una nanoplaca, y la obtenida en la misma placa dividiendo la señal de XPS del pico $\text{In}(3d_{5/2})$ entre la del de $\text{Zn}(3d)$. Al compararlas se observa la presencia de un mayor contenido de In tanto en los bordes de la nanoplaca como en los escalones. Esta última característica no aparece en los mapas de EDS, lo que probablemente se debe a la sensibilidad superficial del XPS y a la mayor resolución espacial, que en la línea de sincrotrón usada puede alcanzar los 150 nm. En las figuras 6.19c a 6.19e se muestran los espectros de XPS correspondientes a los niveles

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

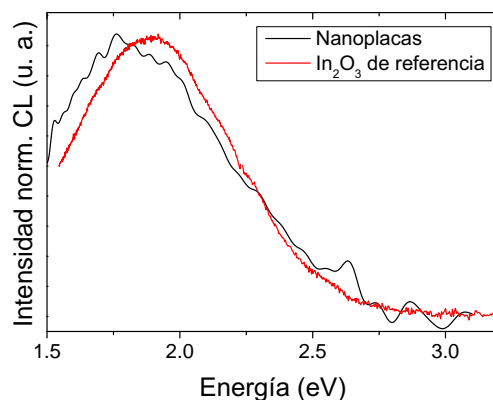


Figura 6.20: Espectros de CL de las nanoplacas en comparación con el de una muestra de In_2O_3 de referencia. El espectro de las nanoplacas se ha suavizado para facilitar la comparación.

$\text{In}(3d)$ y $\text{Zn}(3d)$ y la BV, respectivamente, obtenidos en dos puntos con distinta ratio M , marcados como A y B de la figura 6.19b. No se aprecian diferencias significativas ni en la forma ni en la energía de ligadura de los picos de $\text{In}(3d)$ y $\text{Zn}(3d)$. El ajuste de los picos a perfiles de Voigt no revela la presencia de picos satélite adicionales, al contrario de lo que sucede en las muestras N, obteniéndose una energía de ligadura de 444.45 y 452.27 eV para los picos $\text{In}(3d_{5/2})$ e $\text{In}(3d_{3/2})$ respectivamente, y de 9.57 eV para el pico $\text{Zn}(3d)$. En el caso de los espectros de la BV, sin embargo, sí se observa un desplazamiento de 0.5 eV hacia menores energías de ligadura en el punto B, con menor ratio M que en el punto A, de forma muy similar a lo que sucede en las muestras N. Además, también se observa el cambio de perfil respecto al espectro de la muestra de In_2O_3 de referencia, cuyo borde de banda se encuentra a mayores energías de ligadura que el de los puntos A y B.

Por otro lado, los espectros de catodoluminiscencia muestran un desplazamiento de la banda naranja desde los 1.9 eV a los 1.8 eV, y, al contrario que en el caso de las microparedes, no se observa la emisión azul centrada en 3.2 eV (figura 6.20). Tanto en las nanoplacas como en las microparedes la eficiencia de la CL parece disminuir en comparación con el sustrato, cuya ratio M oscila típicamente entre 0.02 y 0.09.

De forma puntual se han obtenido también otras estructuras bidimensionales tales como nanoanillos y nanocintas, de los cuales se muestra un ejemplo en la figura 6.21. Los espectros de EDS indican que tanto los anillos como las cintas tienen un alto contenido en Zn, con valores de la ratio M del orden de 0.78.

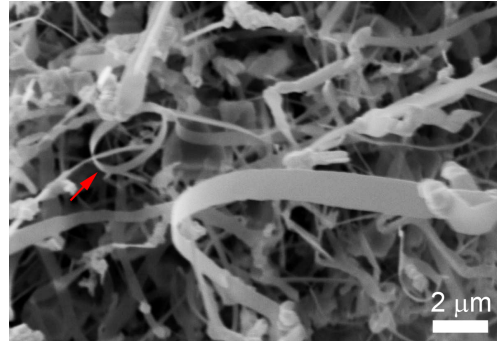


Figura 6.21: Imagen de SEM que muestra un ejemplo de nanocinta y nanoanillo (marcado con la flecha roja) de las muestras S.

Aunque la concentración de estructuras alargadas unidimensionales es menor que en las muestras de In_2O_3 sin dopar, también se aprecian grandes cantidades de barras de tamaño micro y nanométrico. En la figura 6.22a se observa que las nanobarras presentan superficies suaves y poco facetadas. Los espectros de EDS indican una reducida incorporación de Zn, que en la mayoría de los casos está por debajo del límite de detección de la técnica ($M \sim 0$). A medida que aumenta el grosor de las barras se observa un incremento en la concentración de Zn y la aparición de crecimientos secundarios en forma de nanoplacas en su superficie (figura 6.22b). Tal y como se muestra en la figuras 6.22c y 6.22d la cantidad de Zn presente en las nanoplacas es muy superior a la de las propias barras, pudiendo alcanzar valores de la ratio M de hasta 0.78. Los espectros de XPS muestran características muy similares a los obtenidos en los apilamientos de nanoplacas, con la excepción de los picos de Zn(3d). En las figuras 6.23a y 6.23b se muestran las imágenes de XPS de una misma microbarra utilizando la señal de $\text{In}(3d_{5/2})$ y la de Zn(3d), respectivamente. En ellas se aprecia una mayor concentración de Zn en la región de nanoplacas secundarias de su superficie en comparación con las zonas lisas, en buen acuerdo con lo observado mediante EDS. En la figura 6.23c se muestran los espectros de XPS centrados en los niveles Zn(3d) obtenidos en la región lisa (punto A) y con nanoplacas (punto B) de la microbarra. Como puede verse, mientras que el pico correspondiente a la región con nanoplacas aparece centrado aproximadamente en 9.36 eV, el obtenido en la región lisa se ha desplazado 0.74 eV hasta los 10.39 eV. En ninguno de los espectros se observan picos satélite.

El apilamiento de las nanoplacas secundarias (recuadro en la figura 6.24) acaba por formar ramas que se extienden transversalmente desde el tronco principal, dando lugar

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

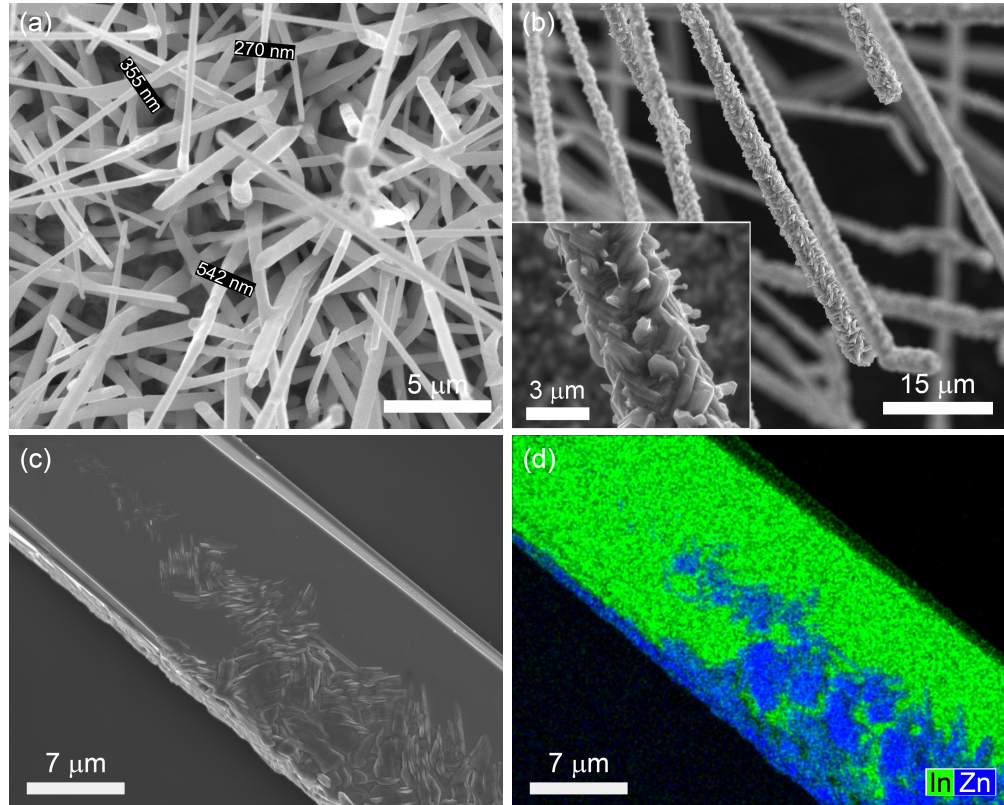


Figura 6.22: (a y b) Imágenes de SEM de las nano y microbarras, respectivamente. Las etiquetas en (a) indican el grosor de las nanobarras. El recuadro en (b) muestra un detalle de las nanoplacas que cubren la superficie de las microbarras. (c y d) Imágenes de SEM y mapa de EDS, respectivamente, de una microbarra parcialmente cubierta por nanoplacas.

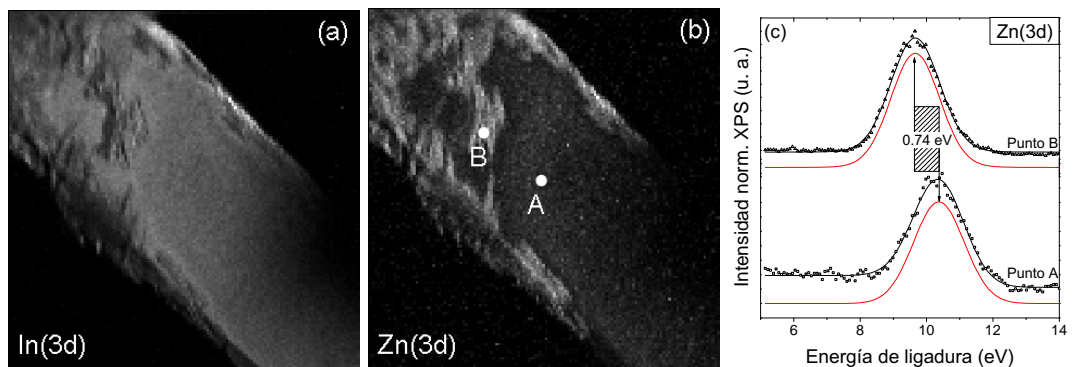


Figura 6.23: (a y b) Imágenes de una microbarra, obtenidas con la señal de XPS correspondiente a los niveles $\text{In}(3d_{5/2})$ y $\text{Zn}(3d)$, respectivamente. (c) Espectros de XPS centrados en los niveles $\text{Zn}(3d)$ obtenidos en los puntos A y B indicados en (b).

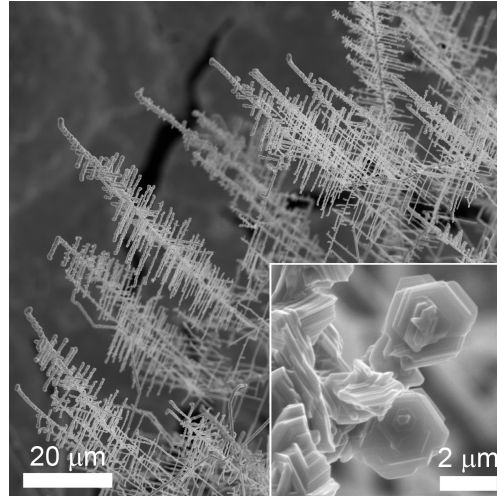


Figura 6.24: Imagen de SEM de las microbarras ramificadas formando microrredes. El recuadro muestra un detalle en el que se puede ver el apilamiento de nanoplacas que forman las ramas laterales de las estructuras.

a la aparición de estructuras complejas en forma de redes de microbarras como las que se muestran en la figura 6.24.

Los espectros de CL obtenidos tanto en las nanobarras como en las microbarras muestran una emisión compleja compuesta por tres bandas diferenciadas, centradas en 1.9, 2.34 y 3.2 eV. Como puede verse en la figura 6.25, la banda de 2.34 eV parece intensificarse en las microbarras en comparación con las nanobarras, en las que sólo se aprecia como un hombro en la banda de 1.9 eV. En la figura también se muestran los espectros de tres muestras cerámicas de referencia de In_2O_3 , ZnO y $\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$ (IZO con $k=5$).

Algunas de las placas que forman parte de las microbarras se separaron por medio de ultrasonidos tras suspender las estructuras completas en tolueno, y se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura 6.26 se muestra una imagen de TEM de una de estas placas junto con su correspondiente patrón de SAED. Las distancias interplanares medidas lo largo de las direcciones marcadas en el patrón se muestran en la tabla 6.2. Aunque estos valores son similares a los del ZnO para los planos $\{10\bar{1}0\}$ ($d_{\{10\bar{1}0\}} \simeq 2.82 \text{ \AA}$) y $\{11\bar{2}0\}$ ($d_{\{11\bar{2}0\}} \simeq 1.62 \text{ \AA}$) [239], las diferencias que se observan a lo largo de las distintas direcciones del espacio recíproco sugieren la posibilidad de que se trate de uno de los compuestos de IZO. Concretamente el $\text{In}_2\text{Zn}_7\text{O}_{10}$ presenta reflexiones según planos cuya distancia interplanar es muy similar

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

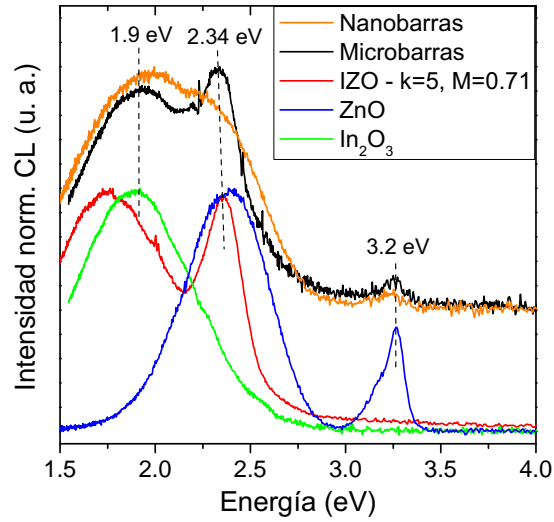


Figura 6.25: Espectros de CL correspondientes a las micro y nanobarras de las muestras S, en comparación con los de las muestras de referencia de In_2O_3 , ZnO y $\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$. Las líneas discontinuas indican la posición de las tres bandas en relación con las de las muestras de referencia.

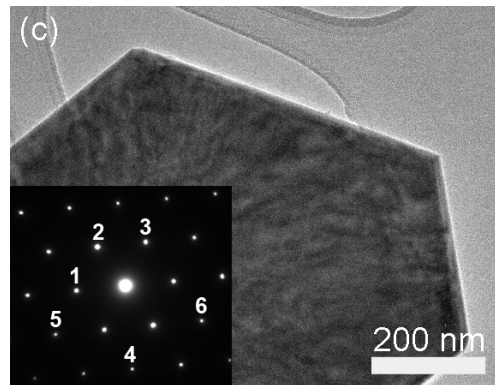


Figura 6.26: Imagen de TEM de una nanoplaca procedente de las microbarras, tras separarla mediante ultrasonidos. El recuadro muestra su correspondiente patrón de SAED. Los números en el recuadro indican las distintas direcciones del espacio recíproco analizadas, referidas al punto central.

Dirección del espacio recíproco	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
Distancia interplanar (Å)	2.793	2.861	2.834	1.646	1.616	1.637

Tabla 6.2: Distancias interplanares medidas en la nanoplaca de la figura 6.26.

a los dados aquí (JCPDS 00-020-1441). El hecho de que todas las placas presenten su red cristalina con el eje c orientado perpendicularmente al plano basal impide la obtención de patrones de SAED con eje de zona perpendicular a dicho eje, lo que permitiría comprobar la presencia de la superred característica de los compuestos de IZO.

6.3.2. Discusión de los resultados: Muestras S

Al igual que sucedía en las muestras N, la adición de ZnO a la mezcla precursora incrementa la temperatura de los tratamientos necesaria para la obtención de micro y nanoestructuras. El hecho de que se obtenga una menor incorporación de Zn al aumentar la temperatura también en las muestras S parece indicar que este hecho no depende del precursor usado, sino que parece estar más bien relacionado con la distinta estructura cristalina del ZnO y del In_2O_3 . El aumento en la temperatura de depósito favorece la movilidad de las especies en la superficie de los cristales en formación, lo que puede permitir que los iones de Zn se puedan segregar y desorber más fácilmente.

La ausencia de cristales piramidales en el sustrato sugiere que estos tratamientos se desarrollan en condiciones fuera del equilibrio dinámico, en contraste con lo que sucedía en el caso de las muestras N. El cambio de precursor también afecta a la morfología de las estructuras de baja dimensión obtenidas, como demuestra el marcado carácter bidimensional de las microparedes y nanoplacas fabricadas en las muestras S, en comparación con las micropirámides y microflechas de las muestras N.

El proceso de crecimiento de las estructuras en las muestras S parece seguir mecanismos distintos según el tipo de estructura considerada. En el caso de las microparedes, éstas parecen desarrollarse a partir de los microcubos del sustrato, que se alargan siguiendo direcciones preferentes, tal y como se muestra en la figura 6.27. Zhang y col. [152] observaron un fenómeno similar durante el crecimiento de cristales cúbicos de In_2O_3 sin dopar que, en función de la orientación cristalina del sustrato usado, se alargaban horizontalmente según las direcciones $\pm[100]$, dando lugar a la formación de

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

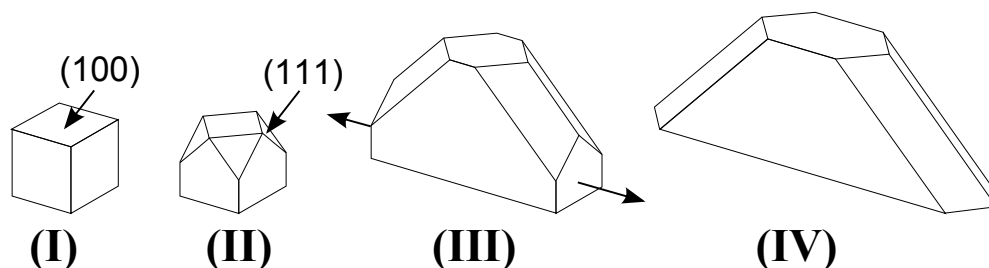


Figura 6.27: Diagrama esquemático de la evolución de los microcubos en microparedes verticales.

nanohilos. Según ellos, este crecimiento sigue un proceso de minimización de la energía superficial, que llevaba a un incremento de la ratio entre las superficies expuestas $\{111\}$ y las $\{100\}$, de mayor energía.

En el caso de las nanoplacas apiladas, sin embargo, la presencia de escalones helicoidales en su superficie, evidentes en la figura 6.18b, sugiere un crecimiento asistido por dislocaciones. Morin y col. [148] demostraron que este mecanismo de crecimiento es el responsable de la formación de placas de distintos materiales como el hidroxisulfato de zinc, hidróxidos de cobalto o níquel, o el oro. De acuerdo con los autores, el crecimiento fundamentalmente bidimensional se explica en función de la velocidad de crecimiento relativa de los escalones cercanos al núcleo de la dislocación frente a la de los que se encuentran más alejados. Cuando ambas velocidades son equiparables los cristales se expanden en bidimensionalmente (2D), dando lugar a placas, mientras que si es mayor en los escalones más cercanos al núcleo entonces se obtiene un crecimiento unidimensional (1D) en forma de barras o hilos. Para las nanoplacas apiladas que aquí se describen el proceso parece ser más complejo que el descrito por Morin y col. para una única placa, y probablemente involucra una alternancia entre el crecimiento 1D y el 2D. Si se considera que los ritmos de crecimiento de los escalones pueden variar durante los tratamientos debido, por ejemplo, a variaciones en el ritmo de adsorción de los escalones o de la cinética de transporte de las especies, de una forma similar a lo que sucedía en las muestras N con la incorporación de capas alternas ricas en Zn o en In, entonces puede producirse dicha alternancia entre el crecimiento 1D y 2D, dando lugar al apilamiento de nanoplacas unidas por un eje central. Este proceso de crecimiento se muestra de forma esquemática en la figura 6.28.

Las diferencias en los espectros de catodoluminiscencia entre las microparedes y los

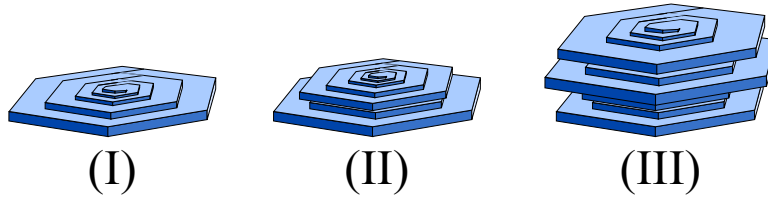


Figura 6.28: Esquema del proceso de crecimiento de las nanoplacas apiladas. En la primera etapa (diagrama I) la velocidad de crecimiento de los escalones es el mismo en todas las regiones de la placa, lo que origina un crecimiento fundamentalmente 2D. Si la velocidad a la que se expanden algunos de los escalones supera a la de los que lo rodean, los primeros pueden acabar por sobresalir respecto a los segundos (diagrama II). La repetición de este proceso acaba por dar lugar a apilamientos de nanoplacas como los que se observan en la figura 6.18a (diagrama III).

apilamientos de nanoplacas sugieren que están formadas por fases distintas. La emisión de las microparedes es muy similar a la de las nanobarras de In_2O_3 sin dopar (ver capítulo 4), que también mostraban un pico ancho centrado en 1.9 eV, con un ensanchamiento variable en la cola de altas energías en función de la zona explorada, y otro pico más estrecho, situado en 3.2 eV. En las nanoplacas, en cambio, la banda naranja se ha desplazado hasta los 1.8 eV, en línea con lo que sucede en los espectros de IZO de referencia, en los que se observa un mayor desplazamiento de la banda naranja hacia menores energías (~ 1.7 eV). Por tanto, lo más probable es que las microparedes estén constituidas fundamentalmente por In_2O_3 dopado con Zn, mientras que las nanoplacas estén formadas por distintos compuestos de la serie homóloga de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$. La reducida concentración de Zn detectada mediante EDS en las microparedes apoya esta hipótesis. El exceso de Zn respecto al límite de solubilidad del 2 % atómico que se observa de forma minoritaria en algunas regiones de microparedes con mayor ratio M puede deberse a la presencia ocasional de otras fases (ZnO o IZO). Por otro lado los espectros de XPS de los niveles Zn(3d) obtenidos en las nanoplacas aparecen centrados a energías muy similares a las observadas en las muestras N, y el borde de su BV sigue la misma tendencia hacia menores energías de ligadura al aumentar la ratio M , característica de los compuestos de IZO. Además, la diferencia en la composición de las distintas estructuras también es coherente con los diferentes mecanismos de crecimiento que se observan en cada una.

Respecto a las microbarras, las medidas de XPS y EDS sugieren que el desarrollo de nanoplacas en su superficie está ligado a la formación de compuestos ternarios

CAPÍTULO 6. CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ Y COMPUESTOS TERNARIOS DE IZO

homólogos. Prueba de ello es que los espectros de XPS de los niveles $\text{Zn}(3d)$ obtenidos en las nanoplacas secundarias de su superficie presentan energías de ligadura dentro del rango observado tanto en las muestras N, como en los apilamientos de nanoplacas, lo que constituye una fuerte evidencia de que están formadas principalmente por compuestos ternarios de IZO. En comparación, los espectros obtenidos en las regiones lisas de la misma microbarra aparecen desplazados hasta los 10.39 eV, que es un valor muy similar al publicado para el ZnO [240]. Esto, unido a la reducida concentración de Zn medida mediante EDS tanto en las nanobarras como en las regiones lisas de las microbarras sugiere que inicialmente se forman nanobarras de In_2O_3 o $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$. Posteriormente, cuando la concentración de Zn es lo suficientemente alta, comienzan a formarse compuestos ternarios de IZO, y se activa el crecimiento de nanoplacas en su superficie, que en etapas más avanzadas dan lugar a la formación de ramas laterales compuestas por nanoplacas apiladas. La identificación con compuestos de IZO realizada a partir de los patrones de SAED obtenidos en las placas secundarias tras separarlas de las ramas laterales apuntan también en este sentido.

Por otro lado, los espectros de CL de las barras y las estructuras jerárquicas muestran características que no se observan en el resto de estructuras. Por un lado el pico de 1.9 eV recuerda mucho al del In_2O_3 sin dopar, pero por otro, la banda estrecha centrada en 2.34 eV es muy similar a la que se observa en la muestras de referencia de $\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$. Este pico se diferencia de la banda verde del ZnO en que es considerablemente más estrecho [90], tal y como puede apreciarse en la figura 6.25. Esta característica también la comparte el pico que se observa en el espectro de las microbarras. Por otro lado, los espectros de las nanobarras muestran principalmente la banda naranja, también centrada en 1.9 eV, con un hombro poco definido en la región de mayores energías. Estos hechos parecen indicar que los espectros de CL de las microbarras están formados por la convolución de dos señales, una procedente del In_2O_3 , y otra de los compuestos ternarios de IZO, lo que coincide con la hipótesis mencionada antes de que el núcleo de las microbarras está formado por In_2O_3 , mientras que los crecimientos secundarios de nanoplacas están compuestos por IZO.

6.4. Conclusiones

Como conclusión, se ha logrado la fabricación de estructuras de baja dimensión de $\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}_3$ y de distintos ternarios de la serie homóloga $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ usando dos precursores distintos. El empleo de InN en la mezcla precursora da lugar al crecimiento preferencial 1D de microflechas y estructuras jerárquicas, mientras que el uso de In_2S_3 favorece el crecimiento 2D, dando lugar a la formación de placas hexagonales. La incorporación del Zn en ambos casos es bastante inhomogénea, como resultado de las distintas tasas de evaporación del ZnO respecto al In_2S_3 o el InN , e influye fuertemente la morfología de las distintas estructuras obtenidas, estando directamente involucrado en el crecimiento de las flechas y nanoplacas secundarias de las estructuras jerárquicas de las muestras N y S, respectivamente. Las medidas de XPS y CL apuntan a la formación de compuestos ternarios de IZO en aquellas regiones en las que la concentración de Zn supera el límite de solubilidad del 2 % atómico.

Los espectros de XPS revelan un comportamiento tipo n en las estructuras de IZO obtenidas en ambos tipos de muestra, que se incrementa con el aumento de la ratio M . Los valores de la densidad de portadores calculados a partir de la energía del plasmón medida de la separación entre los picos principal y satélite de los niveles $\text{In}(3d)$ y $\text{Zn}(3d)$ indican que las muestras N están degeneradas ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Estas muestras presentan una zona de vaciamiento en la superficie debido a estados superficiales aceptores, de forma similar a lo que sucede en muestras de ITO degeneradas. Además, la ausencia de una correlación entre la concentración de vacantes de oxígeno, medida mediante XPS, y los valores de la ratio M o de la densidad de portadores libre apoya la hipótesis establecida por otros autores de que los responsables del comportamiento intrínseco tipo n de los ternarios de IZO se debe a la formación de defectos de antiestructura In_{Zn}^+ , aunque los espectros de CL sugieren una estructura de defectos bastante rica y compleja.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Conclusiones

En este capítulo se resaltan las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la tesis, para cada uno de los dos materiales investigados, In_2O_3 y el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Estructuras de In_2O_3

1. Mediante un proceso de evaporación térmica se ha logrado la síntesis de micro y nanoestructuras de In_2O_3 con distintas morfologías, como pirámides, cubos, cuboctaedros, barras prismáticas, hilos y estructuras jerárquicas usando In_2S_3 como precursor. Dentro de la ventana de temperaturas y flujos investigados se ha determinado que los tratamientos óptimos para la obtención de la mayor densidad de estructuras alargadas son los realizados a 950 °C con un flujo de Ar de 1.4 l/min. El uso de flujos mayores promueve el crecimiento de estructuras jerárquicas ramificadas, mientras que el incremento en la temperatura favorece la formación de estructuras nanométricas con una reducida relación de aspecto (nanobarras). También se ha logrado el crecimiento ordenado de micro y nanoagujas empleando sustratos de mica orientados, sin embargo, durante los tratamientos se produce la incorporación no intencionada de Si. El uso de sustratos de Si (100), en cambio, da lugar a una elevada densidad de microbarras y nanohilos desordenados dopados con Si, así como estructuras jerárquicas de $\text{SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

2. El estudio de la morfología de los microcristales y las medidas de EBSD realizadas sobre las microbarras indican la existencia de dos direcciones de crecimiento preferencial, que compiten entre sí. En condiciones de baja sobresaturación los cristales crecen más rápidamente a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, dando lugar a la formación de cristales piramidales y barras con sección rectangular. Al aumentar la sobresaturación se produce un cambio en la dirección de crecimiento, que se traslada a la $\langle 111 \rangle$, produciendo como resultado cristales cúbicos y barras de sección hexagonal. La presencia de terrazas escalonadas y orificios facetados en la superficie en ambos tipos de estructuras, así como los contrastes de rectángulos concéntricos claros y oscuros observados en sus imágenes pancromáticas de CL evidencian un proceso de crecimiento asistido por dislocaciones helicoidales (mecanismo de Frank), aunque es posible que haya otros mecanismos involucrados en su formación, como el crecimiento autocatalítico.
3. A partir del análisis de los espectros de catodoluminiscencia se puede concluir que las estructuras de In_2O_3 obtenidas poseen una reducida concentración de vacantes de oxígeno, con independencia de su morfología o los parámetros de tratamiento empleados. La emisión intensa de la banda naranja del In_2O_3 , centrada en 1.9 eV, y la ausencia de picos adicionales a mayores energías en los espectros de CL de las estructuras se ha atribuido a la presencia de defectos que introducen caminos de recombinación radiativa que compiten con los de las vacantes de oxígeno. La única excepción a estos resultados la constituyen las nanobarras obtenidas a 1000 °C, que presentan un ensanchamiento en la cola de altas energías de la banda de 1.9 eV y un pico adicional centrado en 3.2 eV. La deconvolución de la banda de 1.9 eV indica que su ensanchamiento se debe a la aparición de nuevas bandas de emisión, cuya presencia se ha relacionado con una mayor concentración de vacantes de oxígeno, en buen acuerdo con la mayor cinética de crecimiento asociada a los tratamientos de mayor temperatura. El pico de 3.2 eV, por otra parte, se ha atribuido a recombinaciones entre pares donador-aceptor.
4. Mediante μ -PL se ha demostrado la existencia de modos ópticos resonantes en el interior de las microbarras, identificados como modos de “whispering gallery” confinados en la sección transversal de las mismas. La disminución del grosor de las barras a lo largo de su eje longitudinal modifica la condición de resonancia

en función del punto explorado, lo que permite modular de forma predecible el espectro de resonancia seleccionando apropiadamente el punto de medida. Esto, unido al elevado factor de calidad de las barras ($Q = 350$) abre las puertas a su posible uso en aplicaciones como resonadores ópticos. El reducido factor de fineza ($F = 3.8$) implica la existencia de grandes pérdidas de energía a través de la superficie, por lo que una minimización de los mecanismos de dispersión superficial mediante, por ejemplo, un mejor control en la rugosidad de su superficie, debería incrementar notablemente el factor de calidad de las barras de In_2O_3 .

5. Se ha comprobado que las microbarras en configuración de tipo cantilever (ancladas por un extremo) sustentan modos mecánicos transversales, con frecuencias de resonancia del orden de los kHz. El estudio *in situ* en un SEM de los modos resonantes excitados mediante un campo eléctrico alterno revela una fuerte dependencia entre el anclaje de las barras y su factor de calidad (mecánico). En el caso de las microbarras fijadas con pintura de plata el factor Q alcanza valores del orden de 10^3 , mientras que cuando se emplea el anclaje formado naturalmente durante el crecimiento de las microbarras su valor asciende hasta los 10^5 , lo que demuestra las buenas propiedades del In_2O_3 para su uso en resonadores micro-mecánicos, y plantea la posibilidad de optimizar la geometría de las microbarras para obtener factores de calidad aun más elevados.
6. Aplicando la teoría elástica se ha determinado el módulo de Young de las microbarras a partir de los espectros de resonancia mecánica, obteniéndose valores que oscilan entre los 131 y 152 GPa, con un valor promedio de 145 GPa, independientemente de la geometría o dirección de crecimiento de las mismas. La diferencia de un 4 % entre estos valores y los obtenidos mediante test de doblado en el AFM confirma la validez de la técnica *in situ*.
7. A partir de la dependencia entre la amplitud de oscilación y el potencial DC aplicado durante las medidas de resonancia mecánica se ha realizado una estimación de la función de trabajo de las microbarras, encontrándose un valor promedio de aproximadamente 5.12 eV. Pese a la presencia de adsorbatos en la superficie de las estructuras, el valor obtenido es coherente con los publicados en la literatura para el In_2O_3 , y sugiere que su superficie no presenta apenas defectos de oxígeno, siguiendo la misma tendencia observada en volumen mediante CL.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

Estructuras de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ y $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$

1. La técnica de crecimiento por evaporación térmica se ha extendido con éxito a la síntesis de estructuras de baja dimensión de $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ y de distintos ternarios de la serie homóloga $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ usando dos precursores distintos. El empleo de InN en la mezcla precursora da lugar al crecimiento preferencial 1D de microflechas y estructuras jerárquicas, mientras que el uso de In_2S_3 favorece el crecimiento 2D, dando lugar a la formación de placas hexagonales. La incorporación del Zn en ambos casos es inhomogénea, como resultado de las distintas tasas de evaporación del ZnO respecto al In_2S_3 o el InN , e influencia fuertemente la morfología de las distintas estructuras obtenidas, estando directamente involucrada en el crecimiento de las flechas y nanoplacas secundarias de las estructuras jerárquicas de las muestras N y S, respectivamente. Las medidas de XPS apuntan a la formación de compuestos ternarios de IZO en aquellas regiones en las que la concentración de Zn supera el límite de solubilidad del 2 % atómico. En base a estos resultados se ha propuesto un modelo de crecimiento para las estructuras de las muestras N y S.
2. Se ha realizado un estudio sistemático de la luminiscencia de los compuestos ternarios de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ usando para ello muestras cerámicas de referencia con $k = 3-7, 9, 11$ y 13 . Los espectros de CL muestran una banda centrada en 1.7 eV, con un hombro a 2.36 eV para $k \leq 7$, característico de estos compuestos. La comparación de estos espectros con los de las muestras N y S confirma los resultados obtenidos por XPS sobre la presencia de ternarios de IZO en las estructuras. La aparición de un pico adicional en los espectros de las muestras N y S centrado en 3.2 - 3.3 eV se ha atribuido a la emisión del borde de banda de los compuestos de IZO. El desplazamiento hacia menores energías con el incremento de la ratio M ($M = [\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{In}])$) de este pico se ha relacionado de forma tentativa con efectos producidos por el incremento en la densidad de portadores libres (ver punto 3). Además, se ha comprobado que el incremento en la concentración de Zn en los compuestos de IZO aumenta la intensidad de su luminiscencia, tanto en las muestras cerámicas, como en las microestructuras.
3. Los espectros de XPS revelan un comportamiento tipo n en las estructuras de IZO obtenidas en ambas muestras tipo, que se incrementa con el aumento de

la ratio M . Los valores de la densidad de portadores calculados a partir de la energía del plasmón medida de la separación entre los picos principal y satélite de los niveles In(3d) y Zn(3d) indican que las muestras N están degeneradas ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Estas muestras presentan una zona de vaciamiento en la superficie debido a estados superficiales aceptores, de forma similar a lo que sucede en en muestras de ITO degeneradas. Además, la ausencia de una correlación entre la concentración de vacantes de oxígeno, medida mediante XPS, y los valores de la ratio M o de la densidad de portadores libres apoya la hipótesis establecida por otros autores de que el comportamiento intrínseco tipo n de los ternarios de IZO se debe a la formación de defectos de antiestructura In_{Zn}^+ . De hecho, los espectros de CL sugieren una estructura de defectos bastante compleja.

7.2. Conclusions

The main conclusions from this thesis are summarized and highlighted in this chapter for both In_2O_3 and the In_2O_3 -ZnO system.

In_2O_3 structures

1. Different In_2O_3 micro and nanostructures, such as pyramids, cubes, cuboctahedra, prismatic rods, wires and hierarchical structures have been synthesized by a thermal process, using In_2S_3 powders as a precursor. It has been found that the optimum thermal treatments that yield the highest density of structures are those performed at 950 °C with an Ar flux of 1.4 l/min. The use of higher fluxes promotes the growth of branched hierarchical structures, while an increase in the temperature favours the appearance of nanometric structures with a reduced aspect ratio (nanorods). The growth of oriented micro and nanoneedles by using mica sheets as a substrate has also been achieved, although they were unintentionally doped with Si. On the other hand, the use of Si(100) wafers as a substrate leads to a high density of disordered, unintentionally Si doped microrods and nanowires, as well as SiO_2 - In_2O_3 hierarchical heterostructures.
2. The study of the morphology of the microcrystals and the EBSD measurements performed on the microrods reveal the presence of two competing preferential growth directions. At low supersaturation conditions crystals grow faster along $\langle 100 \rangle$ directions, which leads to the formation of pyramids and square cross section rods. At high supersaturation ratios the preferential growth direction changes to $\langle 111 \rangle$, leading to the appearance of cubic crystals and hexagonal cross section rods. The presence of stepped terraces and pinholes at the surface of both kind of structures, as well as the concentric dark and bright rectangular contrasts observed in the panchromatic CL images, point to a dislocation-driven growth process (Frank mechanism) as the responsible for their formation, although other mechanisms, as the autocatalytic growth, could also be involved.
3. From the analysis of the CL spectra it can be concluded that the obtained In_2O_3 structures have a low concentration of oxygen vacancies, regardless of their morphology or the thermal treatment used. The intense emission of the characteristic

In_2O_3 orange band, centred at 1.9 eV, as well as the absence of additional peaks at higher energies, have been attributed to the presence of defects that introduce alternative radiative recombination paths that compete with those related to oxygen vacancies. As an exception to these results, the nanorods obtained at 1000 °C show a widening of the high energy tail of the 1.9 eV band, and an additional peak centred at 3.2 eV. The deconvolution of the 1.9 eV band reveals that its widening is due to the appearance of new emission bands, which can be related to a higher density of oxygen vacancies, in agreement with a faster growth kinetic associated with the treatments performed at higher temperature. The peak at 3.2 eV has been attributed to a donor-acceptor pair recombination.

4. By means of μ -PL studies, the existence of resonant optical modes within the interior of the microrods, identified as whispering gallery modes confined in the rods' cross section, has been demonstrated. Tapering of the rods along their longitudinal axis modifies their resonance condition, which depends on the probed point. This allows to tune the resonance spectra in a controlled way by precisely selecting the point of measurement. The high quality factor ($Q = 350$) of the rods, along with their tunable resonance spectrum, open the door to their use as optical resonators. Their low finesse factor ($F = 3.8$) evidences the presence of large energy leakages through the cavity boundaries, so it should be possible to enhance the quality factor by minimizing the surface scattering mechanisms, by, for instance, controlling the surface roughness.
5. It has been shown that microrods in a cantilever-like configuration are able to sustain transversal mechanical modes, with resonant frequencies on the kHz range. *In-situ* SEM study of the resonant modes excited by an alternating electric field reveals that their quality factor is highly dependent on the clamping condition. While microrods clamped with silver paste show Q factors of the order of 10^3 , those clamped naturally during the growth show Q factors over 10^5 , which demonstrates the suitability of In_2O_3 for its use in micromechanical resonators, and suggests the possibility of optimize the rods' geometries in order to increase their quality factor.
6. Young's modulus of the microrods has been determined from their mechanical resonance spectra by applying the theory of elasticity, leading to values which range

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

from 131 to 152 GPa, with a mean value of 145 GPa. These values do not depend on the geometry of the rods, nor on their growth direction. Furthermore, the similarity between these results and those obtained by bending tests in an AFM, which differ only by 4%, evidences the validity of the *in-situ* SEM technique.

7. A work function mean value of 5.12 eV has been estimated for the microrods from the dependence of their mechanical resonance amplitude with the applied DC potential. This value is in agreement with those reported for In_2O_3 , despite the probable presence of adsorbates on the rods' surfaces, and suggests a low superficial oxygen deficiency, following the same trend observed for the bulk by means of CL.

$\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}_3$ and $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ structures

1. The thermal evaporation technique has been extended to the growth of low dimensional structures composed of $\text{Zn}:\text{In}_2\text{O}_3$ or $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ ternary compounds, using two different precursors. When InN was used in the precursor mix, 1D (one-dimensional) microarrows and hierarchical microstructures were obtained, while the use of In_2S_3 favours the 2D (two-dimensional) growth, leading to the formation of hexagonal plates. The incorporation of Zn to the structures is inhomogeneous in both cases, as a result of a distinct evaporation rate of ZnO respect to In_2S_3 or InN. This fact strongly influences the final morphology of the structures, which is directly related to the growth of secondary microarrows and nanoplates on the hierarchical structures obtained in N and S samples, respectively. XPS measurements indicate the formation of homologous IZO ternary compounds in those regions with a Zn concentration over the solubility limit of 2% at. A growth model for the structures has been proposed, based on these results.
2. A systematic study of the luminescence of ceramic $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ ternary compounds, with $k = 3 - 7, 9, 11$ y 13, has been performed. CL spectra show a band centred at 1.7 eV, with a shoulder at 2.36 eV when $k \leq 7$, which is characteristic of these compounds. Comparison of these spectra with those obtained for N and S samples confirms the presence of IZO compounds in the structures, as suggested by XPS measurements. The appearance of an additional peak centred

at 3.2 - 3.3 eV in both N and S samples has been attributed to near band edge emission of the IZO compounds. Energy shifts to lower values of this peak with increasing M ratio ($M = [Zn]/([Zn] + [In])$) has been tentatively related to a shrinkage of the optical bandgap due to an increase in the carrier concentration (see next point). Besides, it has been shown that the higher the Zn content in the IZO compounds, the more intense the CL emission is for both ceramic and microstructured samples.

3. XPS spectra reveal an n-type behaviour of the IZO structures for both kind of samples, which increases with the M ratio. Carrier density values calculated from the plasmon energy measured from the split between the main and satellite peaks of the In(3d) y Zn(3d) core levels, suggest that N samples are degenerated ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). These samples show an electron depletion region on the surface due to the presence of acceptor surface states, similar to what happens in degenerated ITO samples. The absence of a correlation between the concentration of oxygen vacancies, estimated by XPS, and the M ratio values or the measured carrier concentration, supports the hypothesis established by other authors that these defects are not the main responsible for the intrinsic n-type behaviour the IZO compounds, and points to other defects such as In antisites (In_{Zn}^+) as the most probable electron donor. In fact, CL spectra suggest the presence of a complex defect structure.

Bibliografía

- [1] C. G. Granqvist «Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review», *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1529-1598 (2007).
- [2] C.-D. Tsai, C.-H. Fu, Y.-J. Lin y C.-T. Lee «Study of InGaP/GaAs/InGaP MSM photodetectors using indium–tin–oxide as transparent and antireflection Schottky electrode», *Solid-State Electron.* **43**, 665-670 (1999).
- [3] T. L. Breen, P. M. Fryer, R. W. Nunes y M. E. Rothwell «Patterning Indium Tin Oxide and Indium Zinc Oxide Using Microcontact Printing and Wet Etching», *Langmuir* **18**, 194-197 (2002).
- [4] L. Hung y C. Chen «Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices», *Mater. Sci. Eng., R* **39**, 143-222 (2002).
- [5] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda y H. Hosono «Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions», *MRS Bull.* **25**, 28-36 (2000).
- [6] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini y C. G. Van de Walle «Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides», *Phys. Rev. B* **85**, 081109 (2012).
- [7] D. Maestre, D. Häussler, A. Cremades, W. Jäger y J. Piqueras «Complex Defect Structure in the Core of Sn-Doped In₂O₃ Nanorods and Its Relationship with a Dislocation-Driven Growth Mechanism», *J. Phys. Chem. C* **115**, 18083-18087 (2011).
- [8] D. Maestre, A. Cremades, L. Gregoratti y J. Piqueras «Indium Tin Oxide Micro- and Nanostructures Grown by Thermal Treatment of InN/SnO₂», *J. Phys. Chem. C* **114**, 3411-3415 (2010).
- [9] D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras y L. Gregoratti «Thermal growth and structural and optical characterization of indium tin oxide nanopyramids, nanoislands, and tubes», *J. Appl. Phys.* **103**, 093531 (2008).

BIBLIOGRAFÍA

- [10] S. Joseph y S. Berger «Infrared transparency and electrical conductivity of non-stoichiometric In_xO_y films», *Mater. Sci. Eng., B* **172**, 213-224 (2010).
- [11] I. Hamberg y C. G. Granqvist «Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows», *J. Appl. Phys.* **60**, R123-R160 (1986).
- [12] O. Bierwagen y J. S. Speck «High electron mobility In_2O_3 (001) and (111) thin films with nondegenerate electron concentration», *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072103 (2010).
- [13] C. Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.-C. Röhlig, H. Romanus, V. Lebedev, J. Pezoldt, T. Stauden y O. Ambacher «Photoreduction and oxidation behavior of In_2O_3 nanoparticles by metal organic chemical vapor deposition», *J. Appl. Phys.* **102**, 044310 (2007).
- [14] Comisión Europea *Report on Critical Raw Materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials* (2014). Disponible en: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf.
- [15] C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard y K. R. Poeppelmeier «Transparent Conducting Oxides in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ System», *Chem. Mater.* **22**, 3569-3579 (2010).
- [16] H. Peng, J.-H. Song, E. M. Hopper, Q. Zhu, T. O. Mason y A. J. Freeman «Possible n-type carrier sources in $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ », *Chem. Mater.* **24**, 106-114 (2012).
- [17] G. B. González, T. O. Mason, J. P. Quintana, O. Warschkow, D. E. Ellis, J.-H. Hwang, J. P. Hodges y J. D. Jorgensen «Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide», *J. Appl. Phys.* **96**, 3912-3920 (2004).
- [18] C. Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, T. Kups, G. Ecke, T. Stauden, M. Ali, V. Lebedev, J. Pezoldt y O. Ambacher «Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide», *Appl. Phys. Lett.* **89**, 011904 (2006).
- [19] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt y C. F. McConville «Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 », *Phys. Rev. B* **79**, 205211 (2009).

-
- [20] S. S. Farvid, N. Dave, T. Wang y P. V. Radovanovic «Dopant-Induced Manipulation of the Growth and Structural Metastability of Colloidal Indium Oxide Nanocrystals», *J. Phys. Chem. C* **113**, 15928-15933 (2009).
- [21] A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol y S. M. Woodley «Physical Properties, Intrinsic Defects, and Phase Stability of Indium Sesquioxide», *Chem. Mater.* **21**, 4962-4969 (2009).
- [22] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris y E. H. Evans «Standard powder diffraction patterns», *National Bureau of Standards Monograph, USA.* **5**, 26 (1981).
- [23] D. R. Lide *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Edición no.84 (2003-2004).
- [24] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange y R. G. Egdell «Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy», *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167402 (2008).
- [25] M.-S. Lee, W. C. Choi, E. K. Kim, C. K. Kim y S.-K. Min «Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation», *Thin Solid Films* **279**, 1-3 (1996).
- [26] P. Prathap, Y. Subbaiah, M. Devika y K. R. Reddy «Optical properties of In_2O_3 films prepared by spray pyrolysis», *Mater. Chem. Phys.* **100**, 375-379 (2006).
- [27] A. M. E. Raj, K. Lalithambika, V. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran y C. Sanjeeviraja «Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline In_2O_3 films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor», *Phys. B* **403**, 544-554 (2008).
- [28] H. A. R. Aliabad, S. M. Hosseini, A. Kompany, A. Youssefi y E. A. Kakhki «Optical properties of pure and transition metal-doped indium oxide», *Phys. Status Solidi B* **246**, 1072-1081 (2009).
- [29] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad y H. Fjellvåg «Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes», *Phys. Rev. B* **76**, 075129 (2007).
- [30] H. E. Schoeller. «Thermodynamics and Kinetics of Oxidation and Temperature Dependent Mechanical Characterization of Pure Indium Solder». En: *Master thesis, Binghamton University*. 2007.

BIBLIOGRAFÍA

- [31] D. Liu, W. W. Lei, B. Zou, S. D. Yu, J. Hao, K. Wang, B. B. Liu, Q. L. Cui y G. T. Zou «High-pressure x-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide», *J. Appl. Phys.* **104**, 083506 (2008).
- [32] R. L. Weiher y R. P. Ley «Optical Properties of Indium Oxide», *J. Appl. Phys.* **37**, 299-302 (1966).
- [33] Y. Ohhata, F. Shinoki y S. Yoshida «Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In_2O_3 films», *Thin Solid Films* **59**, 255-261 (1979).
- [34] A. Bourlange, D. J. Payne, R. G. Egdell, J. S. Foord, P. P. Edwards, M. O. Jones, A. Schertel, P. J. Dobson y J. L. Hutchison «Growth of $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by O-plasma assisted molecular beam epitaxy», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092117 (2008).
- [35] F. Fuchs y F. Bechstedt «Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states», *Phys. Rev. B* **77**, 155107 (2008).
- [36] J. de Wit «Structural aspects and defect chemistry in In_2O_3 », *J. Solid State Chem.* **20**, 143-148 (1977).
- [37] J. de Wit «The high temperature behavior of In_2O_3 », *J. Solid State Chem.* **13**, 192-200 (1975).
- [38] G. Korotcenkov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cerneavski, J. Rodriguez, A. Cirera, A. Cornet y J. Morante «Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing», *Thin Solid Films* **479**, 38-51 (2005).
- [39] J. de Wit «Electrical properties of In_2O_3 », *J. Solid State Chem.* **8**, 142-149 (1973).
- [40] S. Lany y A. Zunger «Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides», *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045501 (2007).
- [41] S. Lany, A. Zakutayev, T. O. Mason, J. F. Wager, K. R. Poeppelmeier, J. D. Perkins, J. J. Berry, D. S. Ginley y A. Zunger «Surface Origin of High Conductivities in Undoped In_2O_3 Thin Films», *Phys. Rev. Lett.* **108**, 016802 (2012).
- [42] P. Ágoston, P. Erhart, A. Klein y K. Albe «Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide», *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 455801 (2009).
- [43] P. Ágoston, K. Albe, R. M. Nieminen y M. J. Puska «Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In_2O_3 , SnO_2 and ZnO », *Phys. Rev. Lett.* **103**, 245501 (2009).

-
- [44] S. Lany y A. Zunger «Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors», *Phys. Rev. B* **72**, 035215 (2005).
- [45] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji y H. Adachi «The origin of n-type conductivity in undoped In_2O_3 », *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051911 (2005).
- [46] P. D. C. King, T. D. Veal, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell y C. F. McConville «Surface Electron Accumulation and the Charge Neutrality Level in In_2O_3 », *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116808 (2008).
- [47] G. P. Wirtz y H. P. Takiar «Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide Films», *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 748-752 (1981).
- [48] H. Chhina, S. Campbell y O. Kesler «An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells», *J. Power Sources* **161**, 893-900 (2006).
- [49] M. Ali, C. Wang, C.-C. Röhlig, V. Cimalla, T. Stauden y O. Ambacher « NO_x sensing properties of In_2O_3 thin films grown by MOCVD», *Sens. Actuators, B* **129**, 467-472 (2008).
- [50] H. Mbarek, M. Saadoun y B. Bessaïs «Screen-printed Tin-doped indium oxide (ITO) films for NH_3 gas sensing», *Mater. Sci. Eng., C* **26**, 500-504 (2006).
- [51] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla y G. Kiriakidis «The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO_x films», *Sens. Actuators, B* **80**, 155-161 (2001).
- [52] X. Liu, R. Wang, T. Zhang, Y. He, J. Tu y X. Li «Synthesis and characterization of mesoporous indium oxide for humidity-sensing applications», *Sens. Actuators, B* **150**, 442-448 (2010).
- [53] V. Brinzari, G. Korotcenkov y V. Matolin «Synchrotron radiation photoemission study of indium oxide surface prepared by spray pyrolysis method», *Appl. Surf. Sci.* **243**, 335-344 (2005).
- [54] A. Walsh y C. R. A. Catlow «Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory», *J. Mater. Chem.* **20**, 10438-10444 (2010).
- [55] D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang y C. Zhou «Doping dependent NH_3 sensing of indium oxide nanowires», *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1845-1847 (2003).

BIBLIOGRAFÍA

- [56] N. Du, H. Zhang, B. Chen, X. Ma, Z. Liu, J. Wu y D. Yang «Porous Indium Oxide Nanotubes: Layer-by-Layer Assembly on Carbon-Nanotube Templates and Application for Room-Temperature NH_3 Gas Sensors», *Adv. Mater.* **19**, 1641-1645 (2007).
- [57] C. Wang, M. Ali, T. Kups, C.-C. Röhlrig, V. Cimalla, T. Stauden y O. Ambacher « NO_x sensing properties of In_2O_3 nanoparticles prepared by metal organic chemical vapor deposition», *Sens. Actuators, B* **130**, 589-593 (2008).
- [58] C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han y C. Zhou « In_2O_3 nanowires as chemical sensors», *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1613-1615 (2003).
- [59] C. Li, D. Zhang, S. Han, X. Liu, T. Tang y C. Zhou «Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In_2O_3 Nanowires and Their Electronic Properties», *Adv. Mater.* **15**, 143-146 (2003).
- [60] P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han y M. Meyyappan «Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor», *Nano Lett.* **4**, 651-657 (2004).
- [61] C. H. Liang, G. W. Meng, Y. Lei, F. Phillipp y L. D. Zhang «Catalytic Growth of Semiconducting In_2O_3 Nanofibers», *Adv. Mater.* **13**, 1330-1333 (2001).
- [62] B.-K. Lee, Y.-H. Song y J.-B. Yoon. «Indium Tin Oxide (ITO) Transparent MEMS Switches». En: *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on.* 2009, 148-151.
- [63] H. Jia, Y. Zhang, X. Chen, J. Shu, X. Luo, Z. Zhang y D. Yu «Efficient field emission from single crystalline indium oxide pyramids», *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4146-4148 (2003).
- [64] S. Kar y S. Chaudhuri «Synthesis, photoluminescence and field emission properties of In_2O_3 nanowires», *Chem. Phys. Lett.* **422**, 424-428 (2006).
- [65] J. Bartolomé, A. Cremades y J. Piqueras «Thermal growth, luminescence and whispering gallery resonance modes of indium oxide microrods and microcrystals», *J. Mater. Chem. C* **1**, 6790-6799 (2013).
- [66] T. Tsuruoka, C. H. Liang, K. Terabe y T. Hasegawa «Optical waveguide properties of single indium oxide nanofibers», *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **10**, 055201 (2008).
- [67] H. Dong, S. Sun, L. Sun, W. Xie, L. Zhou, X. Shen y Z. Chen «Single-crystalline polyhedral In_2O_3 vertical Fabry-Pérot resonators», *Appl. Phys. Lett.* **98**, 011913 (2011).

-
- [68] H. Dong, L. Sun, S. Sun, W. Xie, L. Zhou, X. Shen y Z. Chen «Indium oxide octahedra optical microcavities», *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223114 (2010).
- [69] H. Dong, Z. Chen, L. Sun, J. Lu, W. Xie, H. H. Tan, C. Jagadish y X. Shen «Whispering gallery modes in indium oxide hexagonal microcavities», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173115 (2009).
- [70] I. S. Grudinin, V. S. Ilchenko y L. Maleki «Ultrahigh optical Q factors of crystalline resonators in the linear regime», *Phys. Rev. A* **74**, 063806 (2006).
- [71] C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz y M. Grundmann «Whispering gallery mode lasing in zinc oxide microwires», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 241102 (2008).
- [72] Q. Xu, B. Schmidt, S. Pradhan y M. Lipson «Micrometre-scale silicon electro-optic modulator», *Nature* **435**, 325-327 (2005).
- [73] V. R. Dantham, S. Holler, V. Kolchenko, Z. Wan y S. Arnold «Taking whispering gallery-mode single virus detection and sizing to the limit», *Appl. Phys. Lett.* **101**, 043704 (2012).
- [74] F. Vollmer y S. Arnold «Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules», *Nat. Methods* **5**, 591-596 (2008).
- [75] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, A. Rougier, J.-B. Leriche y C. Guery «Structural and physical characterisation of transparent conducting pulsed laser deposited In_2O_3 -ZnO thin films», *J. Mater. Chem.* **10**, 2315-2319 (2000).
- [76] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura y N. Kimizuka «A modulated structure of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ as revealed by high-resolution electron microscopy», *J. Electron Microsc.* **46**, 119-127 (1997).
- [77] T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf e I. Nakabayashi «Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System», *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1310-1316 (1998).
- [78] R. Wang, A. W. Sleight, R. Platzter y J. A. Gardner «Nonstoichiometric Zinc Oxide and Indium-Doped Zinc Oxide: Electrical Conductivity and ^{111}In -TDPAC Studies», *J. Solid State Chem.* **122**, 166-175 (1996).
- [79] W. Zhang, J. Jie, Z. He, S. Tao, X. Fan, Y. Zhou, G. Yuan, L. Luo, W. Zhang, C.-S. Lee y S.-T. Lee «Single zinc-doped indium oxide nanowire as driving transistor for organic light-emitting diode», *Appl. Phys. Lett.* **92** (, 2008).

BIBLIOGRAFÍA

- [80] W. F. Zhang, Z. B. He, G. D. Yuan, J. S. Jie, L. B. Luo, X. J. Zhang, Z. H. Chen, C. S. Lee, W. J. Zhang y S. T. Lee «High-performance, fully transparent, and flexible zinc-doped indium oxide nanowire transistors», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123103 (2009).
- [81] A. Ambrosini, S. Malo, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, C. R. Kannewurf y T. O. Mason «Zinc Doping in Cosubstituted $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ », *Chem. Mater.* **14**, 58-63 (2002).
- [82] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, Y. Yan, M. M. Al-Jassim y S.-H. Wei «Origin of electronic and optical trends in ternary $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ transparent conducting oxides ($k = 1, 3, 5$): Hybrid density functional theory calculations», *Phys. Rev. B* **79**, 073105 (2009).
- [83] E. M. Hopper, Q. Zhu, J.-H. Song, H. Peng, A. J. Freeman y T. O. Mason «Electronic and thermoelectric analysis of phases in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ system», *J. Appl. Phys.* **109**, 013713 (2011).
- [84] S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W.-S. Seo y K. Koumoto «Thermoelectric Performance of Yttrium-substituted $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Improved through Ceramic Texturing», *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 731 (2002).
- [85] Y. Yan, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei y M. Al-Jassim «Atomic structure of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ systems», *Appl. Phys. Lett.* **90**, 261904 (2007).
- [86] E. Mitchell Hopper, H. Peng, S. A. Hawks, A. J. Freeman y T. O. Mason «Defect mechanisms in the $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ system ($k=3, 5, 7, 9$)», *J. Appl. Phys.* **112**, 093712 (2012).
- [87] C. Marcel, N. Naghavi, G. Couturier, J. Salardenne y J. M. Tarascon «Scattering mechanisms and electronic behavior in transparent conducting $\text{Zn}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_{x+3}$ indium-zinc oxide thin films», *J. Appl. Phys.* **91**, 4291-4297 (2002).
- [88] B. Kumar, H. Gong y R. Akkipeddi «A study of conduction in the transition zone between homologous and ZnO-rich regions in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system», *J. Appl. Phys.* **97**, 063706 (2005).
- [89] T. Minami «New n-Type Transparent Conducting Oxides», *MRS Bull.* **25**, 38-44 (2000).
- [90] B. Alemán, P. Fernández y J. Piqueras «Indium-zinc-oxide nanobelts with superlattice structure», *Appl. Phys. Lett.* **95**, 013111 (2009).

-
- [91] C. W. Na, S. Y. Bae y J. Park «Short-Period Superlattice Structure of Sn-Doped In_2O_3 (ZnO)₄ and In_2O_3 (ZnO)₅ Nanowires», *J. Phys. Chem. B* **109**, 12785-12790 (2005).
- [92] R. S. Wagner y W. C. Ellis «Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth», *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89-90 (1964).
- [93] Z. Dai, Z. Pan y Z. Wang «Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation», *Adv. Funct. Mater.* **13**, 9-24 (2003).
- [94] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt y S. Jin «Dislocation-Driven Nanowire Growth and Eshelby Twist», *Science* **320**, 1060-1063 (2008).
- [95] Z. L. Wang, X. Y. Kong y J. M. Zuo «Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces», *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185502 (2003).
- [96] G. W. Sears «A growth mechanism for mercury whiskers», *Acta Metall.* **3**, 361-366 (1955).
- [97] W. K. Burton, N. Cabrera y F. C. Frank «The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces», *Philos. Trans. R. Soc., A* **243**, 299-358 (1951).
- [98] D. A. Magdas, A. Cremades y J. Piqueras «Growth and luminescence of elongated In_2O_3 micro- and nanostructures in thermally treated InN», *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113107 (2006).
- [99] D. A. Magdas, A. Cremades y J. Piqueras «Three dimensional nanowire networks and complex nanostructures of indium oxide», *J. Appl. Phys.* **100**, 094320 (2006).
- [100] S. Strite y H. Morkoç «GaN, AlN, and InN: A review», *J. Vac. Sci. Technol., B* **10**, 1237-1266 (1992).
- [101] P. Zhao, T. Huang y K. Huang «Fabrication of Indium Sulfide Hollow Spheres and Their Conversion to Indium Oxide Hollow Spheres Consisting of Multipore Nanoflakes», *J. Phys. Chem. C* **111**, 12890-12897 (2007).
- [102] M. Öztas, M. Bedir, Z. Öztürk, D. Korkmaz y S. Sur «Structural and Optical Properties of Nanocrystal In_2O_3 Films by Thermal Oxidation of In_2S_3 Films», *Chin. Phys. Lett.* **23**, 1610 (2006).
- [103] J. Moreno. «Obtención y caracterización de cerámicas de IZO nanoestructuradas». En: *Proyecto de Ingeniería de Materiales, Universidad Complutense de Madrid*. 2013.

BIBLIOGRAFÍA

- [104] I. M. Watt *The principles and practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press, Segunda edición (1997).
- [105] A. J. Wilkinson y T. B. Britton «Strains, planes, and EBSD in materials science», *Mater. Today* **15**, 366-376 (2012).
- [106] M. Osiak, W. Khunsin, E. Armstrong, T. Kennedy, C. M. S. Torres, K. M. Ryan y C. O'Dwyer «Epitaxial growth of visible to infra-red transparent conducting In₂O₃ nanodot dispersions and reversible charge storage as a Li-ion battery anode», *Nanotechnology* **24**, 065401 (2013).
- [107] H. Ago, K. Nakamura, K. ichi Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami y M. Tsuji «Aligned growth of isolated single-walled carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface», *Chem. Phys. Lett.* **408**, 433-438 (2005).
- [108] K. Baba-Kishi «Review Electron backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis», *J. Mater. Sci.* **37**, 1715-1746 (2002).
- [109] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Science (2003).
- [110] K. Kanaya y S. Okayama «Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets», *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 43 (1972).
- [111] L. Arizmendi y J. M. Cabrera «Optical absorption, excitation, and emission spectra of Eu³⁺ in LiNbO₃», *Phys. Rev. B* **31**, 7138-7145 (1985).
- [112] B. G. Yacobi y D. B. Holt *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Plenum Press, New York (1990).
- [113] T. Dieing, O. Hollricher y J. Toporski *Confocal Raman Microscopy*. Springer, Springer Series in Optical Sciences (2010).
- [114] C. J. Powell y A. Jablonski *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2*. National Institute of Standards y Technology, Gaithersburg, USA (2010).
- [115] R. J. Phaneuf, H.-C. Kan, M. Marsi, L. Gregoratti, S. Günther y M. Kiskinova «Imaging the variation in band bending across a silicon pn junction surface using spectromicroscopy», *J. Appl. Phys.* **88**, 863-868 (2000).
- [116] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti y M. Kiskinova «Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science», *Prog. Surf. Sci.* **70**, 187-260 (2002).

-
- [117] S. Mobilio, G. Vlaic y S. M. di Pula *Synchrotron Radiation: Fundamentals, Methodologies and Applications*. Conference Proceedings. Societa Italiana di Fisica. (2001).
- [118] R. D. R. Nitsche «Vapour growth of three In_2S_3 modifications by iodine transport», *J. Cryst. Growth* **28** (, 1975).
- [119] P. Guha, S. Kar y S. Chaudhuri «Direct synthesis of single crystalline In_2O_3 nanopyramids and nanocolumns and their photoluminescence properties», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3851-3853 (2004).
- [120] Y. Hao, G. Meng, C. Ye y L. Zhang «Controlled Synthesis of In_2O_3 Octahedrons and Nanowires», *Cryst. Growth Des.* **5**, 1617-1621 (2005).
- [121] E. Ye, S.-Y. Zhang, S. Hon Lim, S. Liu y M.-Y. Han «Morphological tuning, self-assembly and optical properties of indium oxide nanocrystals», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11923-11929 (2010).
- [122] Y. Yan, L. Zhou, Y. Zhang, J. Zhang y S. Hu «Large-Scale Synthesis of In_2O_3 Nanocubes Under Nondynamic Equilibrium Model», *Cryst. Growth Des.* **8**, 3285-3289 (2008).
- [123] Q. Tang, W. Zhou, W. Zhang, S. Ou, K. Jiang, W. Yu e Y. Qian «Size-Controllable Growth of Single Crystal $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanocubes», *Cryst. Growth Des.* **5**, 147-150 (2005).
- [124] W. Yin, M. Cao, S. Luo, C. Hu y B. Wei «Controllable Synthesis of Various In_2O_3 Submicron/Nanostructures Using Chemical Vapor Deposition», *Cryst. Growth Des.* **9**, 2173-2178 (2009).
- [125] Y.-G. Yan, Y. Zhang, H.-B. Zeng y L.-D. Zhang « In_2O_3 Nanotowers: Controlled Synthesis and Mechanism Analysis», *Cryst. Growth Des.*, 940-943 (2007).
- [126] D. Maestre, D. Häussler, A. Cremades, W. Jäger y J. Piqueras «Nanopipes in In_2O_3 Nanorods Grown by a Thermal Treatment», *Cryst. Growth Des.* **11**, 1117-1121 (2011).
- [127] Y. Yan, Y. Zhang, H. Zeng, J. Zhang, X. Cao y L. Zhang «Tunable synthesis of In_2O_3 nanowires, nanoarrows and nanorods», *Nanotechnology* **18**, 175601 (2007).
- [128] C.-J. Chen, M.-Y. Chern, C.-T. Wu y C.-H. Chen «Control of growth orientation and shape for epitaxially grown In_2O_3 nanowires on a-plane sapphire», *Mater. Res. Bull.* **45**, 230-234 (2010).

BIBLIOGRAFÍA

- [129] J. Y. Lao, J. G. Wen y Z. F. Ren «Hierarchical ZnO Nanostructures», *Nano Lett.* **2**, 1287-1291 (2002).
- [130] Z. W. Pan, Z. R. Dai y Z. L. Wang «Nanobelts of Semiconducting Oxides», *Science* **291**, 1947-1949 (2001).
- [131] J. Jeong, J. Lee, C. Lee, S. An y G.-C. Yi «Synthesis and characterization of high-quality In_2O_3 nanobelts via catalyst-free growth using a simple physical vapor deposition at low temperature», *Chem. Phys. Lett.* **384**, 246-250 (2004).
- [132] M. Kumar, V. N. Singh, B. R. Mehta y J. P. Singh «Tunable synthesis of indium oxide octahedra, nanowires and tubular nanoarrow structures under oxidizing and reducing ambients», *Nanotechnology* **20**, 235608 (2009).
- [133] F. C. Frank «Capillary equilibria of dislocated crystals», *Acta Crystallogr.* **4**, 497-501 (1951).
- [134] Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, N. Yamada, Y. Kaneko y S. Y. Wang «Pit formation in GaInN quantum wells», *Appl. Phys. Lett.* **72**, 710-712 (1998).
- [135] W. Qian, G. S. Rohrer, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland y D. K. Gaskill «Open-core screw dislocations in GaN epilayers observed by scanning force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy», *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2284-2286 (1995).
- [136] B. A. Korgel «Semiconductor nanowires: Twins cause kinks», *Nat. Mater.* **5**, 521-522 (2006).
- [137] H. Vehkamäki *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer (2006).
- [138] W. Kurz y D. J. Fisher *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications (1986).
- [139] H. Lüth *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer, Edición no. 3 (1995).
- [140] M. Öztas, M. Bedir, Z. Öztürk, D. Korkmaz y S. Sur «Structural and Optical Properties of Nanocrystal In_2O_3 Films by Thermal Oxidation of In_2S_3 Films», *Chin. Phys. Lett.* **23**, 1610 (2006).
- [141] M. Kumar, V. N. Singh, F. Singh, K. V. Lakshmi, B. R. Mehta y J. P. Singh «On the origin of photoluminescence in indium oxide octahedron structures», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 171907 (2008).
- [142] C. Hsin, J. He y L. Chen «Growth of In_2O_3 nanocrystal chains by a vapor transport and condensation method», *Appl. Surf. Sci.* **244**, 101-106 (2005).

-
- [143] Z. L. Wang «Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies», *J. Phys. Chem. B* **104**, 1153-1175 (2000).
- [144] L. E. Jensen, M. T. Björk, S. Jeppesen, A. I. Persson, B. J. Ohlsson y L. Samuelson «Role of Surface Diffusion in Chemical Beam Epitaxy of InAs Nanowires», *Nano Lett.* **4**, 1961-1964 (2004).
- [145] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, X. Y. Zhang y X. F. Wang «Ordered indium-oxide nanowire arrays and their photoluminescence properties», *Appl. Phys. Lett.* **79**, 839-841 (2001).
- [146] F. Zeng, X Zhang, J. Wang, L. Wang y L. Zhang «Large-scale growth of In₂O₃ nanowires and their optical properties», *Nanotechnology* **15**, 596 (2004).
- [147] K. C. Kam, F. Deepak, A. Cheetham y C. Rao «In₂O₃ nanowires, nanobouquets and nanotrees», *Chem. Phys. Lett.* **397**, 329-334 (2004).
- [148] S. A. Morin, A. Forticaux, M. J. Bierman y S. Jin «Screw Dislocation-Driven Growth of Two-Dimensional Nanoplates», *Nano Lett.* **11**, 4449-4455 (2011).
- [149] S. S. Brenner y G. W. Sears «Mechanism of whisker growth—III nature of growth sites», *Acta Metall.* **4**, 268-270 (1956).
- [150] Y. K. A. Lau, D. J. Chernak, M. J. Bierman y S. Jin «Formation of PbS Nanowire Pine Trees Driven by Screw Dislocations», *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16461-16471 (2009).
- [151] A. Urbiet, P. Fernández, J. Piqueras, C. Hardalov y T. Sekiguchi «Cathodoluminescence microscopy of hydrothermal and flux grown ZnO single crystals», *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2945 (2001).
- [152] K. H. L. Zhang, A. Walsh, C. R. A. Catlow, V. K. Lazarov y R. G. Egddell «Surface Energies Control the Self-Organization of Oriented In₂O₃ Nanostructures on Cubic Zirconia», *Nano Lett.* **10**, 3740-3746 (2010).
- [153] L. Dai, X. Chen, J. Jian, M. He, T. Zhou y B. Hu «Fabrication and characterization of In₂O₃ nanowires», *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **75**, 687-689 (2002).
- [154] Z. P. Wei, D. L. Guo, B. Liu, R. Chen, L. M. Wong, W. F. Yang, S. J. Wang, H. D. Sun y T. Wu «Ultraviolet light emission and excitonic fine structures in ultrathin single-crystalline indium oxide nanowires», *Appl. Phys. Lett.* **96**, 031902 (2010).
- [155] D. J. Seo y S. H. Park «Structural, electrical and optical properties of In₂O₃:Mo films deposited by spray pyrolysis», *Phys. B* **357**, 420-427 (2005).

BIBLIOGRAFÍA

- [156] D. Maestre, I. Martínez de Velasco, A. Cremades, M. Amati y J. Piqueras «Micro- and Nanopyramids of Manganese-Doped Indium Oxide», *J. Phys. Chem. C* **114**, 11748-11752 (2010).
- [157] H. Cao, X. Qiu, Y. Liang, Q. Zhu y M. Zhao «Room-temperature ultraviolet-emitting In_2O_3 nanowires», *Appl. Phys. Lett.* **83**, 761-763 (2003).
- [158] G. Korotcenkov, M. Nazarov, M. Zamoryanskaya y M. Ivanov «Cathodoluminescence emission study of nanocrystalline indium oxide films deposited by spray pyrolysis», *Thin Solid Films* **515**, 8065-8071 (2007).
- [159] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, A. Pfau, U. Weimar y W. Göpel «Sol-gel prepared In_2O_3 thin films», *Thin Solid Films* **307**, 288-293 (1997).
- [160] M. Mazzera, M. Zha, D. Calestani, A. Zappettini, L. Lazzarini, G. Salviati y L. Zanotti «Low-temperature In_2O_3 nanowire luminescence properties as a function of oxidizing thermal treatments», *Nanotechnology* **18**, 355707 (2007).
- [161] X. Wu, J. Hong, Z. Han e Y. Tao «Fabrication and photoluminescence characteristics of single crystalline In_2O_3 nanowires», *Chem. Phys. Lett.* **373**, 28-32 (2003).
- [162] J. Zhang, X. Qing, F. Jiang y Z. Dai «A route to Ag-catalyzed growth of the semiconducting In_2O_3 nanowires», *Chem. Phys. Lett.* **371**, 311-316 (2003).
- [163] A. E. Hichou, A. Kachouane, J. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon y A. Bougrine «Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In_2O_3 -Sn thin films prepared by spray pyrolysis», *Thin Solid Films* **458**, 263-268 (2004).
- [164] J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, J. Ferrera, E. R. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J. D. Joannopoulos, L. C. Kimerling, H. I. Smith y E. P. Ippen «Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides», *Nature* **390**, 143-145 (1997).
- [165] H. Yokoyama, K. Nishi, T. Anan, H. Yamada, S. D. Brorson y E. P. Ippen «Enhanced spontaneous emission from GaAs quantum wells in monolithic microcavities», *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2814-2816 (1990).
- [166] S. Mehrabani, P. Kwong, M. Gupta y A. M. Armani «Hybrid microcavity humidity sensor», *Appl. Phys. Lett.* **102**, 241101 (2013).
- [167] C.-H. Dong, L. He, Y.-F. Xiao, V. R. Gaddam, S. K. Ozdemir, Z.-F. Han, G.-C. Guo y L. Yang «Fabrication of high-Q polydimethylsiloxane optical microspheres for thermal sensing», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 231119 (2009).

-
- [168] J.-P. Laine, C. Tapalian, B. Little y H. Haus «Acceleration sensor based on high-Q optical microsphere resonator and pedestal antiresonant reflecting waveguide coupler», *Sens. Actuators, A* **93**, 1-7 (2001).
- [169] F. Monifi, J. Friedlein, S. Ozdemir y L. Yang «A Robust and Tunable Add-Drop Filter Using Whispering Gallery Mode Microtoroid Resonator», *J. Lightwave Technol.* **30**, 3306-3315 (2012).
- [170] K. J. Vahala «Optical microcavities», *Nature* **424**, 839-846 (2003).
- [171] V. Ilchenko y A. Matsko «Optical resonators with whispering-gallery modes-part II: applications», *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 15-32 (2006).
- [172] J. Liu, S. Lee, Y. H. Ahn, J.-Y. Park, K. H. Koh y K. H. Park «Identification of dispersion-dependent hexagonal cavity modes of an individual ZnO nanonail», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 263102 (2008).
- [173] G. Mie «Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen», *Ann. Phys.* **330**, 377-445 (1908).
- [174] M. Born y E. Wolf *Principles of Optics*. Pergamon (1980).
- [175] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius y L. Engström «Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 », *Phys. Rev. B* **30**, 3240-3249 (1984).
- [176] A. E. Fomin, M. L. Gorodetsky, I. S. Grudinin y V. S. Ilchenko «Nonstationary nonlinear effects in optical microspheres», *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 459-465 (2005).
- [177] T. J. Johnson, M. Borselli y O. Painter «Self-induced optical modulation of the transmission through a high-Q silicon microdisk resonator», *Opt. Express* **14**, 817-831 (2006).
- [178] I. López, E. Nogales, B. Méndez y J. Piqueras «Resonant cavity modes in gallium oxide microwires», *Appl. Phys. Lett.* **100**, 261910 (2012).
- [179] C. Zhang, C.-L. Zou, Y. Yan, C. Wei, J.-M. Cui, F.-W. Sun, J. Yao e Y. S. Zhao «Self-Assembled Organic Crystalline Microrings as Active Whispering-Gallery-Mode Optical Resonators», *Advanced Optical Materials* **1**, 357-361 (2013).
- [180] G. C. Righini, Y. Dumeige, P. Feron, M. Ferrari, G. N. Conti, D. Ristic y S. Soria «Whispering gallery mode microresonators: Fundamentals and applications», *Riv. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* **34**, 435-488 (2011).

BIBLIOGRAFÍA

- [181] Y.-Z. Huang e Y.-D. Yang «Mode Coupling and Vertical Radiation Loss for Whispering-Gallery Modes in 3-D Microcavities», *J. Lightwave Technol.* **26**, 1411-1416 (2008).
- [182] C. Tessarek, M. Heilmann y S. Christiansen «Whispering gallery modes in GaN microdisks, microrods and nanorods grown by MOVPE», *Phys. Status Solidi C* **11**, 794-797 (2014).
- [183] J. Yang y L. Guo «Optical sensors based on active microcavities», *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 143-147 (2006).
- [184] A. Boisen, S. Dohn, S. S. Keller, S. Schmid y M. Tenje «Cantilever-like micro-mechanical sensors», *Rep. Prog. Phys.* **74**, 036101 (2011).
- [185] J.-W. Han, J.-H. Ahn, M.-W. Kim, J. O. Lee, J.-B. Yoon e Y.-K. Choi «Nanowire Mechanical Switch with a Built-In Diode», *Small* **6**, 1197-1200 (2010).
- [186] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia y A. Zettl «Nanotube Radio», *Nano Lett.* **7**, 3508-3511 (2007).
- [187] T. J. Kippenberg, H. Rokhsari, T. Carmon, A. Scherer y K. J. Vahala «Analysis of Radiation-Pressure Induced Mechanical Oscillation of an Optical Microcavity», *Phys. Rev. Lett.* **95**, 033901 (2005).
- [188] H. Rokhsari, T. Kippenberg, T. Carmon y K. Vahala «Theoretical and experimental study of radiation pressure-induced mechanical oscillations (parametric instability) in optical microcavities», *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 96-107 (2006).
- [189] G. Anetsberger, R. Rivière, A. Schliesser, O. Arcizet y T. J. Kippenberg «Ultralow-dissipation optomechanical resonators on a chip», *Nat. Photonics* **2**, 627-633 (2008).
- [190] K.-K. Ni, R. Norte, D. J. Wilson, J. D. Hood, D. E. Chang, O. Painter y H. J. Kimble «Enhancement of Mechanical Q Factors by Optical Trapping», *Phys. Rev. Lett.* **108**, 214302 (2012).
- [191] C.-H. Lin, H. Ni, X. Wang, M. Chang, Y. J. Chao, J. R. Deka y X. Li «In situ Nanomechanical Characterization of Single-Crystalline Boron Nanowires by Buckling», *Small* **6**, 927-931 (2010).
- [192] S. S. Verbridge, H. G. Craighead y J. M. Parpia «A megahertz nanomechanical resonator with room temperature quality factor over a million», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013112 (2008).

-
- [193] J. Lee, T. Beechem, T. Wright, B. Nelson, S. Graham y W. King «Electrical, Thermal, and Mechanical Characterization of Silicon Microcantilever Heaters», *J. Microelectromech. Syst.* **15**, 1644-1655 (2006).
- [194] S. Guillon, D. Saya, L. Mazenq, S. Perisanu, P. Vincent, A. Lazarus, O. Thomas y L. Nicu «Effect of non-ideal clamping shape on the resonance frequencies of silicon nanocantilevers», *Nanotechnology* **22**, 245501 (2011).
- [195] E. W. Wong, P. E. Sheehan y C. M. Lieber «Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes», *Science* **277**, 1971-1975 (1997).
- [196] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu y S. T. Purcell «Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies», *Phys. Rev. B* **77**, 165434 (2008).
- [197] S. Timoshenko *Vibration Problems in Engineering*. D. Van Nostrand Company, INC., 2ªEd. (1937).
- [198] K. H. L. Zhang, A. Regoutz, R. G. Palgrave, D. J. Payne, R. G. Egdell, A. Walsh, S. P. Collins, D. Wermeille y R. A. Cowley «Determination of the Poisson ratio of (001) and (111) oriented thin films of In_2O_3 by synchrotron-based x-ray diffraction», *Phys. Rev. B* **84**, 233301 (2011).
- [199] T Wittkowski, J Jorzick, H Seitz, B Schröder, K Jung y B Hillebrands. «Elastic properties of indium tin oxide films». En: *Proceedings of the 28th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films*. Vol. 398-399. O. 2001, 465-470.
- [200] B.-K. Lee, Y.-H. Song y J.-B. Yoon. «Indium Tin Oxide (ITO) Transparent MEMS Switches». En: *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on*. 2009, 148-151.
- [201] C.-H. Lin, H. Ni, X. Wang, M. Chang, Y. J. Chao, J. R. Deka y X. Li «In situ Nanomechanical Characterization of Single-Crystalline Boron Nanowires by Buckling», *Small* **6**, 927-931 (2010).
- [202] K. Yasumura, T. Stowe, E. Chow, T. Pfafman, T. Kenny, B. Stipe y D. Rugar «Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers», *J. Microelectromech. Syst.* **9**, 117-125 (2000).
- [203] X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang y E. G. Wang «Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts», *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4806-4808 (2003).

BIBLIOGRAFÍA

- [204] W. Ding, L. Calabri, X. Chen, K. M. Kohlhaas y R. S. Ruoff «Mechanics of crystalline boron nanowires», *Compos. Sci. Technol.* **66**, 1112-1124 (2006).
- [205] K. Brueckner, F. Niebelschuetz, K. Tonisch, C. Foerster, V. Cimalla, R. Stephan, J. Pezoldt, T. Stauden, O. Ambacher y M. A. Hein «Micro- and nanoelectromechanical resonators based on SiC and group III-nitrides for sensor applications», *Phys. Status Solidi A* **208**, 357-376 (2011).
- [206] J. Lee, Z. Wang, K. He, J. Shan y P. X.-L. Feng «High Frequency MoS2 Nanomechanical Resonators», *ACS Nano* **7**, 6086-6091 (2013).
- [207] M. J. Burek, D. Ramos, P. Patel, I. W. Frank y M. Lončar «Nanomechanical resonant structures in single-crystal diamond», *Appl. Phys. Lett.* **103**, 131904 (2013).
- [208] K. Brueckner, F. Niebelschuetz, K. Tonisch, C. Foerster, V. Cimalla, R. Stephan, J. Pezoldt, T. Stauden, O. Ambacher y M. A. Hein «Micro- and nanoelectromechanical resonators based on SiC and group III-nitrides for sensor applications», *Phys. Status Solidi A* **208**, 357-376 (2011).
- [209] B. Ilic, D. Czaplewski, H. G. Craighead, P. Neuzil, C. Campagnolo y C. Batt «Mechanical resonant immunospecific biological detector», *Appl. Phys. Lett.* **77**, 450-452 (2000).
- [210] K. Eom, H. S. Park, D. S. Yoon y T. Kwon «Nanomechanical resonators and their applications in biological/chemical detection: Nanomechanics principles», *Phys. Rep.* **503**, 115-163 (2011).
- [211] K. Jensen, K. Kim y A. Zettl «An atomic-resolution nanomechanical mass sensor», *Nat. Nanotechnol.* **3**, 533-537 (2008).
- [212] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, S. Harvey y T. Mason «Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides», *Thin Solid Films* **518**, 1197-1203 (2009).
- [213] O. Lang, C. Pettenkofer, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, A. Klein y W. Jaegermann «Thin film growth and band lineup of In₂O₃ on the layered semiconductor InSe», *J. Appl. Phys.* **86**, 5687-5691 (1999).
- [214] C. A. Pan y T. P. Ma «Work function of In₂O₃ film as determined from internal photoemission», *Appl. Phys. Lett.* **37**, 714-716 (1980).
- [215] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu e Y. J. Yan «Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires», *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075505 (2006).

-
- [216] A. R. Kermany, G. Brawley, N. Mishra, E. Sheridan, W. P. Bowen y F. Iacopi «Microresonators with Q-factors over a million from highly stressed epitaxial silicon carbide on silicon», *Appl. Phys. Lett.* **104**, 081901 (2014).
- [217] S. Schmid y C. Hierold «Damping mechanisms of single-clamped and prestressed double-clamped resonant polymer microbeams», *J. Appl. Phys.* **104**, 093516 (2008).
- [218] Y. Tao, J. M. Boss, B. A. Moores y C. L. Degen «Single-crystal diamond nanomechanical resonators with quality factors exceeding one million», *Nat. Commun.* **5**, 3638 (2014).
- [219] H. J. Mamin y D. Rugar «Sub-attoneutron force detection at millikelvin temperatures», *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3358-3360 (2001).
- [220] M. Li, H. X. Tang y M. L. Roukes «Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications», *Nat. Nanotechnol.* **2**, 114-120 (2007).
- [221] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom y C. J. Powell *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - Version 4.1*. National Institute of Standards y Technology, Gaithersburg, USA (2012).
- [222] Q. Guo, O. Kato y A. Yoshida «Thermal stability of indium nitride single crystal films», *J. Appl. Phys.* **73**, 7969-7971 (1993).
- [223] S. K. Lim, M. J. Tambe, M. M. Brewster y S. Gradečak «Controlled Growth of Ternary Alloy Nanowires Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition», *Nano Lett.* **8**, 1386-1392 (2008).
- [224] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang y Z. F. Ren «Hierarchical oxide nanostructures», *J. Mater. Chem.* **14**, 770-773 (2004).
- [225] J. Wen, J. Lao, D. Wang, T. Kyaw, Y. Foo y Z. Ren «Self-assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons», *Chem. Phys. Lett.* **372**, 717-722 (2003).
- [226] C. W. Na, S. Y. Bae y J. Park «Short-Period Superlattice Structure of Sn-Doped $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ and $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ Nanowires», *J. Phys. Chem. B* **109**, 12785-12790 (2005).
- [227] T. Kamiya y M. Kawasaki «ZnO-Based Semiconductors as Building Blocks for Active Devices», *MRS Bull.* **33**, 1061-1066 (2008).
- [228] J. C. C. Fan y J. B. Goodenough «X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films», *J. Appl. Phys.* **48**, 3524-3531 (1977).

BIBLIOGRAFÍA

- [229] S. K. Sengar, B. R. Mehta y G. Gupta «Charge transfer, lattice distortion, and quantum confinement effects in Pd, Cu, and Pd–Cu nanoparticles; size and alloying induced modifications in binding energy», *Appl. Phys. Lett.* **98**, 193115 (2011).
- [230] B. Richter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund y P. S. Bagus «Cluster Core-Level Binding-Energy Shifts: The Role of Lattice Strain», *Phys. Rev. Lett.* **93**, 026805 (2004).
- [231] Y. Gassenbauer, R. Schafrank, A. Klein, S. Zafeirotos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke y R. Schlögl «Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 », *Phys. Rev. B* **73**, 245312 (2006).
- [232] I. Hamberg y C. Granqvist «Dielectric function of “undoped” In_2O_3 », *Thin Solid Films* **105**, L83-L86 (1983).
- [233] Z.-C. Jin, I. Hamberg y C. G. Granqvist «Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films», *J. Appl. Phys.* **64**, 5117-5131 (1988).
- [234] W. Lim, D. P. Norton, J. H. Jang, V. Craciun, S. J. Pearton y F. Ren «Carrier concentration dependence of Ti/Au specific contact resistance on n-type amorphous indium zinc oxide thin films», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122102 (2008).
- [235] W. F. Zhang, Z. B. He, G. D. Yuan, J. S. Jie, L. B. Luo, X. J. Zhang, Z. H. Chen, C. S. Lee, W. J. Zhang y S. T. Lee «High-performance, fully transparent, and flexible zinc-doped indium oxide nanowire transistors», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123103 (2009).
- [236] G. Frank y H. Köstlin «Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers», *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **27**, 197-206 (1982).
- [237] N. Naghavi, A. Rougier, C. Marcel, C. Guéry, J. Leriche y J. Tarascon «Characterization of indium zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition using a $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ target», *Thin Solid Films* **360**, 233-240 (2000).
- [238] A. Walsh, J. L. F. Da Silva y S.-H. Wei «Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors», *Phys. Rev. B* **78**, 075211 (2008).
- [239] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris y E. H. Evans «Standard powder diffraction patterns», *National Bureau of Standards Monograph, USA.* **2**, 25-26 (1968).
- [240] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk y D. A. Shirley «Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy», *Phys. Rev. B* **9**, 600-621 (1974).